ORSAY
N° d'ordre : 2683

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Ana ALAMO

ETUDE PAR RESISTIVITE ELECTRIQUE DES DEFAUTS D'IRRADIATION DANS LES ALLIAGES OR - CUIVRE

Soutenue le 1er mars 1983, devant la Commission d'Examen

Mme	M.	LAMBERT	Président
MM.	J.	GRILHE	
	R.W.	CAHN	
	C.H.	de NOVION	Examinateurs
	G.	MARTIN	
Mme	F.	MAURY	

UNIV.
LEIDEN
1898

ORSAY
N° d'ordre : 2683

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Ana ALAMO

ETUDE PAR RESISTIVITE ELECTRIQUE DES DEFAUTS D'IRRADIATION DANS LES ALLIAGES OR - CUIVRE

Soutenue le 1er mars 1983, devant la Commission d'Examen

Mme	M.	LAMBERT	Président
MM.	J.	GRILHE	
	R.W.	CAHN	
	C.H.	de NOVION	Examinateurs
	G.	MARTIN	
Mme	F.	MAURY	

STUDY BY ELECTRICAL RESISTIVITY MEASUREMENTS OF THE RADIATION INDUCED DEFECTS IN GOLD-COPPER ALLOYS

Summary :

Point defect production rate in Cu_3Au and CuAu ordered and disordered alloys was studied by electrical resistivity measurements, as function of electron energy ranging from 0.4 to 2.5 MeV. The irradiations were performed at 20 K.

The production curves are analysed using a displacement model for diatomic materials and the following values are found for the average displacement threshold energies : $E_d^{Cu} \sim 22$ eV and $E_d^{Au} \sim 18$ eV, for both alloys.

Elementary defect migration was examined during isochronal annealing performed after irradiations. A single type of self-interstitial seems to migrate in the ordered alloys : probably a split-interstitial of Cu-Cu type. Interstitial migration seems to be very difficult and complex in the disordered alloys.

Vacancy mobility was detected after recovery at temperatures above 300 K and was responsible of an increase of long range order.

Fast neutron irradiations at 20 K produce disordering in the initially ordered alloys. Ratios of 38 and 18 antistructure defects per atomic displacement are estimated for Cu_3Au and CuAu respectively.

A Natalia

A Juan-José

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0027

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans la Section d'Etude des Solides Irradiés (SESI) ; Messieurs D. LESUEUR et Y. QUERE voudront bien trouver ici, l'expression de mes profonds remerciements.

Monsieur C.H. DE NOVION a dirigé ce travail à la SESI. Je le remercie particulièrement de son intérêt constant ; ses conseils et ses encouragements m'ont aidé à mener à bien cette étude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Madame M. LAMBERT, qui a suivi de près cette thèse et a bien voulu en présider le Jury.

Monsieur J. GRILHE s'est intéressé à ce travail, et a accepté d'en être rapporteur ; je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie également Madame F. MAURY, et Messieurs R.W. CAHN et G. MARTIN, d'avoir examiné ce mémoire et de faire partie du Jury.

Monsieur M. DIRAND a préparé les échantillons utilisés au cours de ce travail ; je l'en remercie vivement.

Mes remerciements vont également à :

G. DESARMOT, qui a participé aux premières expériences d'irradiation,

D. LESUEUR et P. LUCASSON pour les fructueuses discussions que j'ai eues avec eux.

R. LETANG, R. BLOT, J. DURAL et G. JASKIEROWICZ pour leur assistance technique,

D. POLETTI, pour sa collaboration dans la réalisation pratique de ce manuscrit.

Enfin, je remercie très sincèrement tous les membres de la SESI, pour l'ambiance amicale dans laquelle j'ai pu travailler.

TABLE DES MATIERES

Pages

- INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - ORDRE-DÉSORDRE ET DÉFAUTS PONCTUELS DANS LES ALLIAGES INTERMÉTALLIQUES, EN PARTICULIER OR-CUIVRE ; RAPPELS 5

I.1 - Ordre-désordre dans les alliages or-cuivre 5

I.1.1 - Diagramme d'équilibre. Paramètres d'ordre. Domaines d'antiphase 5

I.1.2 - Résistivité électrique et état d'ordre atomique dans les alliages or-cuivre 12

I.2 - Lacunes dans les alliages or-cuivre 15

I.3 - Rappels sur les effets d'irradiation dans les métaux purs 17

I.3.1 - Production des paires de Frenkel dans un cristal monoatomique 17

I.3.2 - Recombinaisons spontanées et recombinaisons induites par l'irradiation 27

I.3.3 - Configuration et migration des défauts d'irradiation dans les métaux purs et alliages dilués c.f.c. 28

I.3.4 - Endommagement produit par des neutrons rapides 32

I.4 - Effets d'irradiation dans les alliages concentrés présentant des phénomènes d'ordre-désordre 34

I.4.1 - Ordre-désordre sous irradiation 35

I.4.2 - Production et migration des défauts ponctuels dans les alliages concentrés ordonnés et désordonnés 43
I.4.3 - Nombre d'atomes déplacés dans un solide diatomique irradié 44
I.5 - But de ce travail 47

CHAPITRE II - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 59

II.1 - Préparation et caractérisation des échantillons ... 59
II.2 - Traitements thermiques 61
II.3 - Mesures de résistivité électrique 65
II.4 - Dispositifs d'irradiation 66
II.4.1 - Irradiation aux électrons 66
II.4.2 - Irradiation aux neutrons rapides 68

CHAPITRE III - IRRADIATIONS AUX ELECTRONS : RÉSULTATS EXPERIMENTAUX 73

III.1 - Courbes de production de défauts des alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu sous irradiation aux électrons de 2,36 MeV 73
III.2 - Vitesse de production des défauts en fonction de l'énergie des électrons incidents 76
III.2.1 - Alliages ordonnés 76
III.2.2 - Alliages désordonnés 84
III.2.3 - Détermination des énergies minimales de création de défauts 84
III.2.4 - Taux de production de défauts : récapitulation et comparaison avec les résultats de la littérature 85

III.3 - Restauration isochrone de la résistivité après l'irradiation 86

III.3.1 - Alliages ordonnés 86

III.3.2 - Alliages désordonnés 93

CHAPITRE IV - IRRADIATIONS AUX ÉLECTRONS : ANALYSE ET DISCUSSION DES RÉSULTATS 97

IV.1 - Analyse des courbes de section efficace de déplacement. Détermination des énergies de seuil 97

IV.1.1 - Relation entre l'évolution de la résistivité sous irradiation et la section efficace de déplacement 98

IV.1.2 - Section efficace de déplacement pour les matériaux diatomiques 98

IV.1.3 - Comparaison entre courbes théoriques et expérimentales $\sigma_d(E)$: alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu 106

IV.1.4 - Comparaison entre courbes théoriques et expérimentales $\sigma_d(E)$: alliage désordonné Cu_3Au 117

IV.1.5 - Energies minimales de création de défauts dans les alliages or-cuivre : récapitulation .. 119

IV.2 - Discussion 121

IV.2.1 - Energies de seuil de déplacement des alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu 121

IV.2.2 - Résistivité spécifique de défauts de Frenkel dans les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu 128

IV.2.3 - Le problème des défauts d'antistructure créés par irradiation aux électrons dans Cu_3Au et CuAu ordonnés 129

IV.2.4 - Configuration et migration de l'auto-interstitiel dans les alliages or-cuivre ordonnés 131

IV.2.5 - Analyse des courbes de recuit dans les alliages ordonnés 134
IV.2.6 - Production et migration des interstitiels et lacunes dans Cu_3Au désordonné 137

IV.3 - Conclusion 139

CHAPITRE V - IRRADIATIONS AUX NEUTRONS RAPIDES : RÉSULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 143

V.1 - Résultats 144
V.1.1 - Evolution de la résistivité électrique pendant l'irradiation 144
V.1.2 - Vitesse de production de défauts 146
V.1.3 - Restauration isochrone de la résistivité après l'irradiation 148

V.2 - Discussion 148
V.2.1 - Ordre-désordre sous irradiation 148
V.2.2 - Création de défauts dans les alliages désordonnés 152
V.2.3 - Création de défauts dans les alliages ordonnés 155
V.2.4 - Recuit des défauts d'irradiation 160

V.3 - Conclusion 166

- CONCLUSION GENERALE 171

- ANNEXES 177
A.1 - Correction de longueur de parcours des électrons diffusés. 178
A.2 - Calcul des sections efficaces de déplacement $\sigma_d^i(E,E_d^i)$ pour les alliages or-cuivre irradiés aux électrons .. 181
A.3 - Estimation des sections efficaces de déplacement dans le cas des irradiations aux neutrons rapides. 187

INTRODUCTION

La production de défauts ponctuels (paires lacunes-interstitiels) créés par l'irradiation avec des particules de haute énergie dans les métaux purs, de même que la migration et configuration de ces défauts, ont fait l'objet d'études très approfondies, aussi bien du point de vue expérimental que théorique.

Par contre, dans le cas des alliages concentrés, les études concernant la création de défauts sous irradiation sont beaucoup plus restreintes.

Les effets d'irradiation dans les alliages ont des caractéristiques plus complexes que dans le cas des métaux purs ; en particulier la production de défauts ponctuels est souvent accompagnée de modifications structurales : transformations de phases, précipitation, modifications du degré d'ordre.

Si l'on considère le cas des alliages présentant des phénomènes d'ordre-désordre, des modifications de l'état d'ordre au cours de l'irradiation peuvent se produire : soit une diminution du degré d'ordre à longue distance par création de défauts d'antisite, soit une augmentation par diffusion accélérée des défauts ponctuels en excès introduits par l'irradiation, soit les deux processus en compétition. Ces phénomènes dépendent en particulier de la température et des conditions d'irradiation.

Dans le cas des alliages or-cuivre, la composition Cu_3Au a fait l'objet de la plupart des travaux effectués, qui concer-

nent principalement les modifications de l'état d'ordre des alliages au cours d'irradiations réalisées à températures relativement élevées (T $\gtrsim$ température ambiante). La création des défauts ponctuels (paires de Frenkel) à basse température, ainsi que leur migration, n'ont été que très peu examinées jusqu'à présent.

C'est justement ce dernier aspect, mal connu dans les alliages concentrés, que nous nous proposons d'étudier au cours du présent travail, sur des alliages Cu_3Au et CuAu ordonnés et désordonnés.

Le choix des alliages or-cuivre tient à ce que l'on peut très bien caractériser leurs divers états d'ordre.

Pour étudier la production des défauts ponctuels, nous avons examiné l'évolution de la résistivité électrique $\Delta\rho$ (propriété très sensible à la présence de défauts) des alliages ordonnés et désordonnés Cu_3Au et CuAu, pendant des expériences d'irradiations aux électrons effectuées à 20 K.

Afin de caractériser les différents types de paires de Frenkel qui a priori peuvent se former dans un alliage binaire, il nous faut connaître les énergies de seuil de déplacement pour chaque espèce atomique. Pour la détermination de ces deux paramètres, nous avons étudié la vitesse de production de défauts à 20 K en fonction de l'énergie E_e des électrons incidents, comprise dans la gamme $0,4 \leq E_e \leq 2,5$ MeV. L'analyse des courbes de production $d(\Delta\rho)/d\phi = f(E_e)$ (ϕ étant la dose), effectuée à l'aide d'un modèle théorique qui permet de calculer des sections efficaces de déplacement pour les matériaux diatomiques, nous a permis de séparer pour la première fois dans un alliage binaire le seuil correspondant à chaque espèce atomique : E_d^{Cu} et E_d^{Au}.

Nous avons aussi examiné la migration des défauts lors de recuits isochrones effectués après irradiation (toujours à 20 K) à faible énergie , où seuls les atomes Cu sont déplacés, et à forte énergie , où les déplacements des atomes Cu et Au sont possibles. Ceci nous a permis de proposer un modèle pour la migration des interstitiels dans ces alliages.

Différentes grandeurs, caractérisant la production de paires de Frenkel sont déduites de nos courbes expérimentales : la résistivité spécifique d'une concentration unité de paires de Frenkel ρ_{PF} et les volumes de recombinaison spontanée α_r de ces défauts.

D'autre part, nous avons étudié la production à basses températures des défauts d'antisite (atomes sur des sites "incorrects" par rapport à la structure parfaitement ordonnée) lors d'irradiations aux neutrons rapides, particules qui sont beaucoup plus efficaces pour la production de désordre que les électrons. De la comparaison des courbes de production des alliages ordonnés et désordonnés, nous avons pu estimer la concentration de défauts d'antisite créés . Les stades de restauration de la résistivité électrique ont été également examinés et comparés à ceux obtenus après irradiation aux électrons.

* *
*

Dans le premier chapitre nous effectuons un résumé sur les transformations ordre-désordre dans les alliages or-cuivre et leurs répercussions sur la résistivité électrique, ainsi que quelques rappels sur les effets d'irradiation dans les métaux purs et alliages ordonnés.

Les procédures expérimentales utilisées au cours de ce travail sont résumées dans le Chapitre II.

Le Chapitre III présente les résultats expérimentaux obtenus lors des diverses expériences d'irradiation aux électrons. L'analyse et l'interprétation de ces résultats sont faites au Chapitre IV.

Le Chapitre V concerne les expériences d'irradiation aux neutrons rapides.

CHAPITRE I

ORDRE-DESORDRE ET DEFAUTS PONCTUELS DANS LES ALLIAGES INTERMETALLIQUES, EN PARTICULIER OR-CUIVRE : RAPPELS

Dans ce chapitre, nous présentons un résumé sur le système or-cuivre, les transformations ordre-désordre qui ont lieu dans ces alliages et leurs répercussions sur des propriétés physiques comme la résistivité électrique. Ensuite, quelques rappels sur la production des défauts ponctuels sous irradiation dans les métaux purs et les alliages seront effectués. Nous présentons pour terminer les objectifs qui ont guidé ce travail.

I.1 - ORDRE-DÉSORDRE DANS LES ALLIAGES OR-CUIVRE

I.1.1 - Diagramme d'équilibre - Paramètres d'ordre - Domaines d'antiphase

Le système or-cuivre est l'un des plus étudiés du point de vue des transformations ordre-désordre. Aux températures élevées, ce système présente pour toute la gamme de concentrations, une phase unique, désordonnée de structure cristallographique c.f.c. Comme on le voit sur le diagramme d'équilibre (figure 1), divers composés intermétalliques ordonnés apparaissent à plus basse température ; aux environs de la composition

Cu_3Au, une mise en ordre à longue distance se produit au-dessous de 390°C ; la surstructure résultante, cubique de type $L1_2$ / 1 /, est représentée sur la figure 2a. Le groupe spatial de cette structure est Pm3m ; elle est composée de quatre sous-réseaux : l'un que nous appelons α et trois autres, homologues, appelés β, décrits par les coordonnées suivantes :

$$\text{sites } \alpha \quad \left\{ \quad p \;,\; q \;,\; r \right.$$

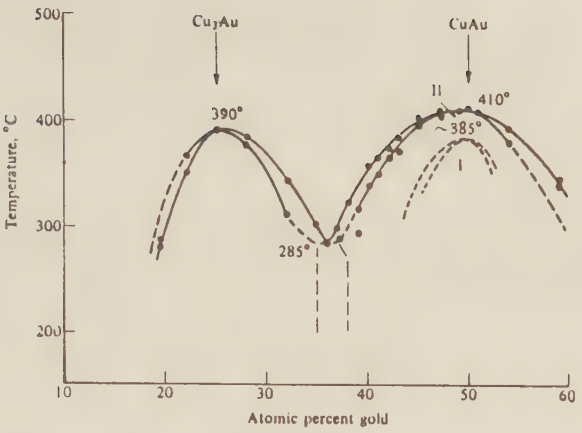
$$\text{sites } \beta \quad \left\{ \begin{array}{lll} p + \frac{1}{2} \;,\; & q \;,\; & r + \frac{1}{2} \\ p \;,\; & q + \frac{1}{2} \;,\; & r + \frac{1}{2} \\ p + \frac{1}{2} \;,\; & q + \frac{1}{2} \;,\; & r \end{array} \right.$$

A l'état d'ordre complet ils sont occupés par les atomes Au et Cu, respectivement.

Au-dessus de 390°C, l'ordre à longue distance disparaît ; un ordre à courte distance subsiste dans la phase statistiquement désordonnée c.f.c.

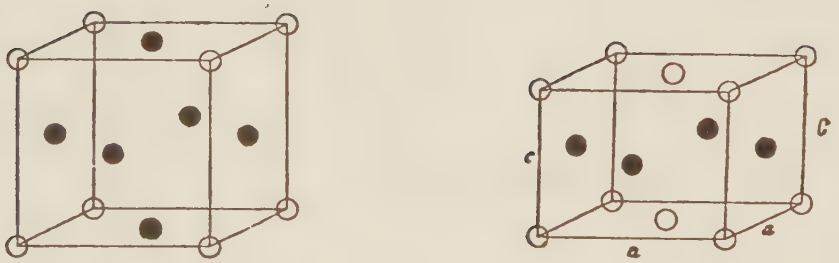
Autour de la composition équiatomique CuAu, on trouve la structure ordonnée, appelée CuAu I / 1 / de structure tétragonale de type $L1_0$ formée par empilement alterné de plans (001) d'or et de cuivre. Cette structure appartient au groupe spatial P4/mmm. Son réseau cristallin peut être divisé en quatre sous-réseaux, homologues deux à deux, les coordonnées des positions atomiques étant données par (voir figure 2b) :

$$\text{sites } \alpha \quad \left\{ \begin{array}{lll} p \;,\; & q \;,\; & r \\ p + \frac{1}{2} \;,\; & q + \frac{1}{2} \;,\; & r \end{array} \right.$$



- Figure 1 -

Vue partielle du diagramme d'équilibre du système or-cuivre d'après / 59 /.



(a) (b)

- Figure 2 -

Structures cristallographiques des phases ordonnées dans le système or-cuivre. o : atomes d'or • : atomes de cuivre

a) Cu_3Au, surstructure de type Ll_2, cubique simple (a = 3,7476 Å)

b) CuAu surstructure de type Ll_0, quadratique (a = 3,9605 Å , c = 3,6868 Å).

$$\text{sites } \beta \quad \begin{cases} p + \frac{1}{2} \ , \quad q \ , \quad r + \frac{1}{2} \\ p \ , \quad q + \frac{1}{2} \ , \quad r + \frac{1}{2} \end{cases}$$

Entre 376°C et 410°C, une deuxième phase ordonnée orthorhombique complexe CuAu II apparaît. Les expériences effectuées au cours du présent travail sur des alliages ordonnés concerneront seulement les structures Cu_3Au ($L1_2$) et CuAuI ($L1_0$).

Pour caractériser l'état d'un échantillon ordonné, on définit un paramètre S appelé paramètre d'ordre à longue distance. Introduit pour la première fois par Bragg et Williams / 2 /, ce paramètre dépend des taux d'occupation des différents sous-réseaux du système cristallin.

Considérons un solide composé des atomes A et B en concentrations x_A et $x_B = 1 - x_A$. Dans la structure stoechiométrique parfaitement ordonnée les atomes sont distribués sur deux types de positions α et β, en proportions y_α et $y_\beta = 1 - y_\alpha$. Le paramètre d'ordre S est alors défini en fonction des quantités r_α et r_β, fractions des sites α et β "correctement" occupés par des atomes A et B, comme suit / 3 / :

$$S = \frac{r_\alpha - x_A}{y_\beta} = \frac{r_\beta - x_B}{y_\alpha} \qquad (1)$$

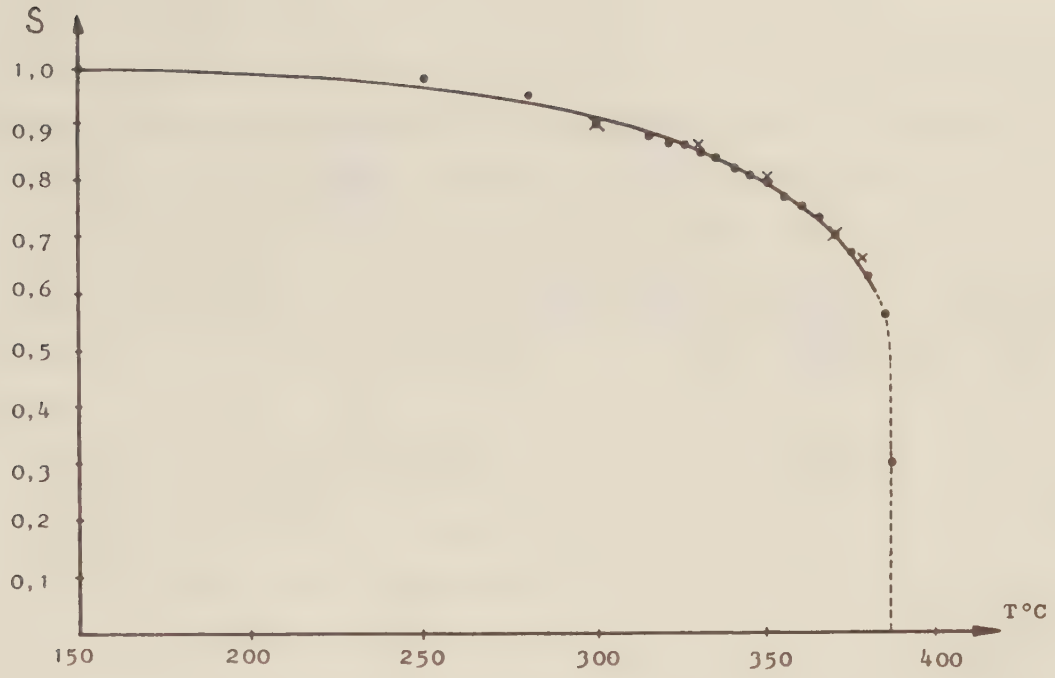
Les conditions aux limites sont :

S = 0 (désordre) pour $r_\alpha = x_A$

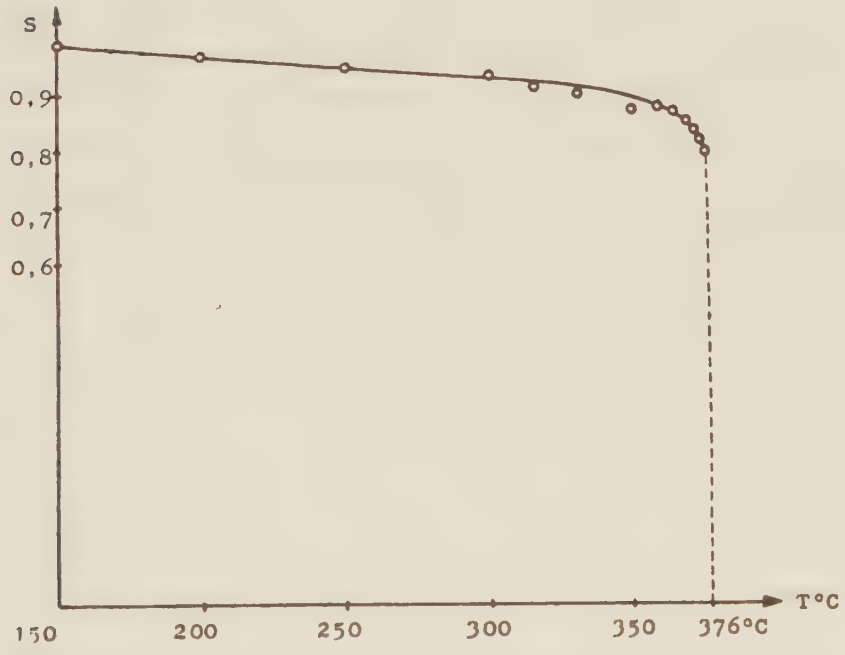
S = 1 (ordre total) pour $r_\alpha = 1$ et seulement dans le cas de stoechiométrie parfaite, c'est-à-dire pour $x_A = y_\alpha$ et $x_B = y_\beta$.

L'intensité des pics de diffraction associés à une surstructure est, en l'absence d'effets de taille, proportionnelle au carré du paramètre d'ordre à longue distance / 4 / :

$$I_{sur} \sim S^2.$$



a



b

- Figure 3 -

Paramètre d'ordre à longue distance S mesuré en fonction de la température d'équilibre, d'après /5/.

a) Phase ordonnée Cu_3Au (Ll_2).

b) Phase ordonnée CuAu (Ll_0).

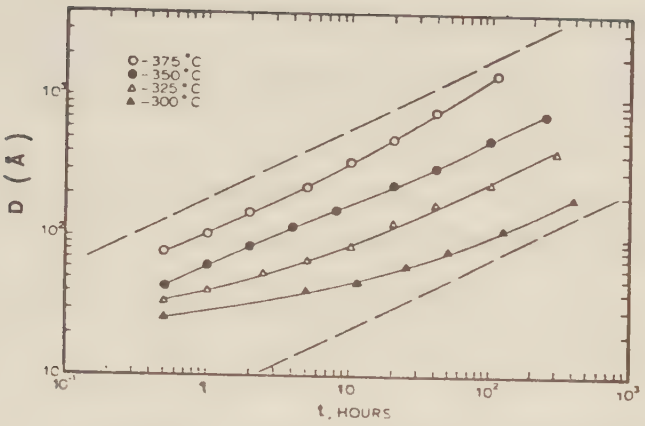
Une étude assez complète de la transition ordre ⇄ désordre pour les compositions Cu_3Au et CuAu a été effectuée par M. Gantois / 5 / par des méthodes cristallographiques. Les figures 3 a et b montrent d'après / 5 / la variation de S correspondant à l'état d'équilibre en fonction de la température, pour les phases Cu_3Au ($L1_2$) et CuAu ($L1_0$).

La croissance des domaines ordonnés a été examinée en particulier par Poquette et Mikkola / 6 / pendant la mise en ordre entre 300 et 385°C de la phase initialement désordonnée Cu_3Au retenue par trempe. La taille moyenne D des domaines d'antiphase en fonction de la température et du temps de recuit t (voir figure 4 a), a été obtenue par analyse de Fourier des profils des raies de surstructure ; elle suit la loi classique de croissance de taille de grains observée en métallurgie, i.e., $D^2 \sim Kt$. Les vecteurs d'antiphase, qui relient les positions atomiques homologues entre deux domaines ordonnés, sont de type $\frac{a}{2}$ <110>, les parois d'antiphase étant parallèles aux plans (001) et (111) (les premières sont de moindre énergie). L'augmentation du paramètre d'ordre à longue distance S pendant les mêmes recuits isothermes / 6 / est reportée sur la figure 4b.

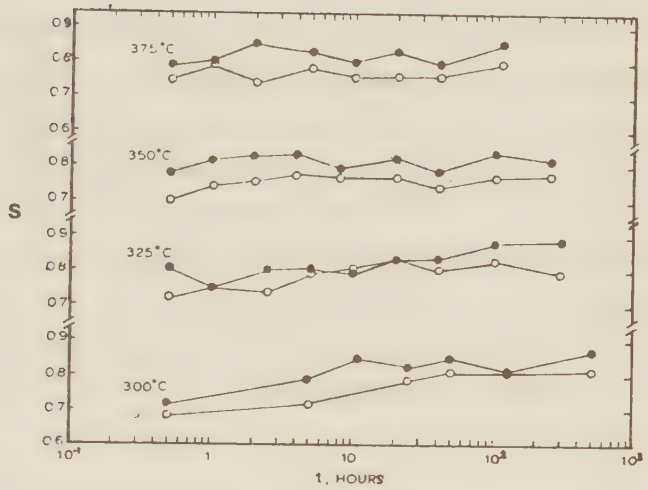
Considérons maintenant le cas d'une solution solide sans ordre à longue distance (S = 0). Cette condition est obtenue aux températures plus élevées que T_c où seule une mise en ordre à courte distance subsiste. Cet ordre local peut être caractérisé par les paramètres d'ordre à courte distance, définis par Cowley et Warren / 3 /, et qui sont déterminés à partir des mesures d'intensités diffuses de rayons X ou de neutrons.

Pour un alliage binaire avec des concentrations x_A et x_B des atomes A et B respectivement, soit $p^i(r_{lmn})$ la probabilité d'avoir un atome i à la distance r_{lmn} d'un atome $j \neq i$ (i, j = A ou B, r_{lmn} est un vecteur du réseau cristallin) ; on définit alors les coefficients d'ordre à courte distance :

$$\alpha(r_{lmn}) = 1 - \frac{p^B(r_{lmn})}{x_B} = 1 - \frac{p^A(r_{lmn})}{x_A} \qquad (2)$$



(a)



(b)

- Figure 4 -

Taille moyenne des domaines ordonnés (a) et paramètres d'ordre à longue distance (b) (● et o : S mesuré à partir des raies de diffraction 100-200 et 110-220, respectivement) en fonction du temps de recuit isotherme, dans Cu_3Au trempé puis recuit, d'après /6/.

Les principales propriétés de ces coefficients sont :

- $\alpha(r_{1mn}) = 0, \forall\, r_{1mn}$ s'il y a désordre total. Dans ce cas p^B et p^A sont égales aux concentrations respectives des deux constituants.

- $\alpha(r_{1mn}) \to 0$ pour $r_{1mn} \to \infty$; ceci caractérise le fait que l'ordre n'est établi qu'à courte distance.

- $\alpha(r_{1mn}) < 0$ signifie que des atomes de types différents ont tendance à se placer à la distance r_{1mn} $(p^B(r_{1mn}) > x_B)$

- $\alpha(r_{1mn}) > 0$ signifie au contraire une tendance des atomes de même nature à se placer à la distance r_{1mn} $(p^B(r_{1mn}) < x_B)$.

Pour le cas de l'alliage désordonné Cu_3Au, Bardhan et Cohen / 7 / ont déterminé les configurations atomiques et les énergies d'interaction de paires d'atomes en fonction de la température, à partir des paramètres $\alpha(r_{1mn})$ mesurés entre 396°C et 930°C : aux températures proches de la transition ordre-désordre (396°C < T < 750°C), les atomes d'or tendent à se mettre en position de seconds voisins, conservant une "mémoire" de la surstructure totalement ordonnée Cu_3Au ($L1_2$) ; mais aux températures plus élevées (930°C), ils ont au contraire une légère tendance à s'agglomérer.

I.1.2 - Résistivité électrique et état d'ordre atomique dans les alliages or-cuivre

La résistivité électrique est une propriété très sensible à toutes les modifications de la parfaite périodicité du réseau dues aux défauts ponctuels, impuretés, vibrations thermiques, désordre chimique ou magnétique. C'est la contribution du degré d'ordre atomique à la résistivité que nous allons considérer maintenant : rappelons en effet que l'abaissement de résistivité résiduelle lors de la mise en ordre des alliages Cu_3Au et CuAu a été montré dès 1936 par Johannson et Linde / 60 / (voir Fig.5).

Le premier traitement théorique de la résistivité électrique d'un système binaire désordonné, dû à Nordheim / 8 / prévoit une dépendance parabolique de ρ avec la concentration des éléments constituants.

Ce formalisme a été repris par Muto / 9 / en y introduisant la formation d'une surstructure. En tenant compte de la contribution à la diffusion électronique des défauts d'antistructure (c'est-à-dire des atomes placés sur des sites "incorrects" : un atome A situé sur une position de type β), Muto a dérivé l'expression approximative suivante pour la résistivité résiduelle d'un alliage ayant un degré d'ordre à longue distance S :

$$\rho\ (S) \;=\; \rho_{S=0} - S^2\ (\rho_{S=0} - \rho_{S=1}) \qquad (3)$$

où $\rho_{S=1}$ et $\rho_{S=0}$ sont les résistivités résiduelles des états parfaitement ordonné et désordonné respectivement.

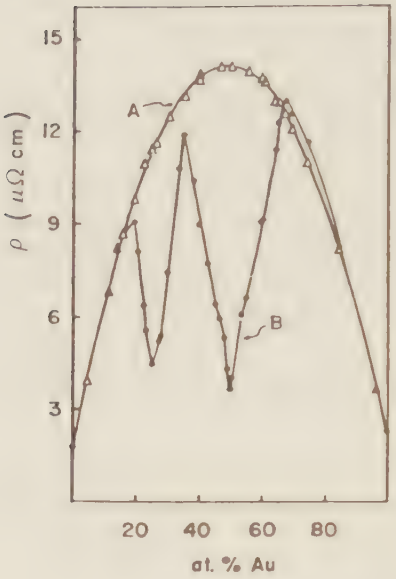
La relation de Muto donnée par (3) a été vérifiée expérimentalement par Anquetil / 10 / dans l'alliage Cu_3Au par des mesures de résistivité à 4K sur des alliages de différents degrés d'ordre, trempés depuis la température d'équilibre.

Bien que la formule (3) constitue une bonne approximation pour $\rho = f(S)$, une comparaison rigoureuse entre ρ et S exige l'addition de termes tenant compte de la configuration des domaines ordonnés (c'est-à-dire des parois d'antiphase), comme il a été signalé dans les divers travaux de Rossiter et al. / 11, 12 /.

Dans le cas des phases désordonnées où il existe un ordre à courte distance (O.C.D.) caractérisé par les paramètres de Cowley-Warren α_i (voir définition au § I.1.1), Rossiter et Wells / 13 / ont déterminé que la variation de la résistivité avec l'O.C.D. par rapport à celle de l'alliage totalement désordonné $\rho_{\alpha=o}$ est donnée par :

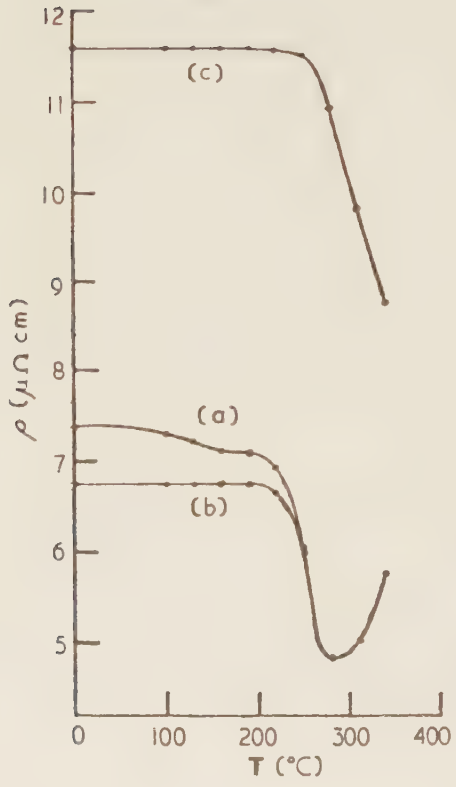
$$\Delta\rho_{O.C.D.}/\rho_{\alpha=o} \;\cong\; \Sigma\ C_i\ \alpha_i\ Y_i \qquad (4)$$

où C_i est le nombre d'i-èmes voisins distants de r_i d'un atome central, et Y_i une fonction de r_i et du nombre d'électrons de conduction par atome .



- Figure 5 -

Résistivité électrique des alliages or-cuivre à 300 K en fonction de la concentration d'or, d'après / 60 / . Courbe A : alliages trempés depuis 650 °C. Courbe B : alliages refroidis lentement entre 400 °C et 200 °C, puis recuits 150 heures à 200 °C.



- Figure 6 -

Restauration de la résistivité électrique des alliages Cu_3Au, lors des recuits isochrones après trempe, d'après /16/.

a) Alliage ordonné trempé depuis 380 °C.

b) Même chose que a), mais recuit 16 heures à 160 °C, avant les recuits isochrones.

c) Alliage désordonné trempé depuis 425 °C (le stade de lacunes de trempe vers 170°C n'y est pas observé).

Cette expression prévoit pour l'alliage Cu_3Au un léger accroissement de la résistivité résiduelle par rapport à $\rho_{\alpha=o}$ avec le degré d'O.C.D. croissant, ce qui a été observé expérimentalement par Damask / 14 / et Benci et al. / 15 / sur des alliages trempés de $T > T_c$.

D'après (4) et en utilisant les paramètres α_i mesurés par Bardhan et Cohen / 7 /, nous avons estimé pour les alliages Cu_3Au désordonnés examinés dans le présent travail (obtenus par trempe depuis $\simeq$ 800°C) $\Delta\rho_{O.C.D.}/\rho_{\alpha=o} \simeq + 0{,}039$, ce qui conduit à une augmentation d'environ 0,4 μΩ.cm de la résistivité résiduelle mesurée à 21K. Un pareil calcul n'est pas disponible pour les alliages CuAu.

Remarque : alors que la formule de Muto (3) prévoit systématiquement une diminution de la résistivité quand le degré d'ordre à longue distance S augmente, l'effet de l'ordre à courte distance, beaucoup plus faible, peut induire $\Delta\rho_{O.C.D.} > \text{ou} < 0$ suivant la structure électronique de l'alliage considéré.

I.2 - LACUNES DANS LES ALLIAGES OR-CUIVRE

Dans un métal les seuls défauts ponctuels qui existent en concentration notable en équilibre thermodynamique avec le réseau sont les lacunes, de sorte que la mobilité atomique résulte uniquement d'un mécanisme lacunaire. Plus précisément la fréquence de saut des atomes, ν_{at}, est reliée à la concentration des lacunes C_1 et à la mobilité de ces défauts ν_1, par l'expression classique :

$$\nu_{at} = C_1 \nu_1$$

Si on explicite C_1 et ν_1 en fonction des grandeurs thermodynamiques usuelles, on a à l'équilibre :

$$\nu_{at,eq} = Z_C \nu_D \exp\left(\frac{\Delta S_1^F + \Delta S_1^M}{K}\right) \exp\left(-\frac{E_1^F + E_1^M}{KT}\right)$$

où Z_C est le nombre de coordinance, ν_D la fréquence d'attaque de la barrière de potentiel séparant deux sites atomiques voisins, K la constante de Boltzmann et T la température absolue. ΔS_1^F et ΔS_1^M , E_1^F et E_1^M sont respectivement les entropies et les énergies de formation et de migration des lacunes de sorte que :

$$E_1^F + E_1^M = E^A$$

où E^A est l'énergie d'autodiffusion.

Evidemment, l'autodiffusion doit être étudiée dans les conditions d'équilibre thermodynamique. Par contre, si l'on désire obtenir séparément les caractéristiques de formation et de migration des lacunes, il est nécessaire de créer une concentration de défauts hors d'équilibre. La technique la plus utilisée consiste à produire une sursaturation de lacunes au moyen d'une trempe. De même, les techniques d'irradiation et d'écrouissage permettent d'obtenir des défauts hors d'équilibre.

Dans le cas des alliages ordonnés et désordonnés Cu_3Au, l'énergie de formation de défauts retenus par trempe de $T < 550°C$ (mesurée par résistivité électrique) est de $1,00 \pm 0,06$ eV / 15, 16 /, à peu près indépendante du paramètre d'ordre S, et très voisine de celles trouvées pour Au et Cu pur ($\simeq$ 0,98 eV) / 17 / ; il est donc généralement admis par analogie avec les métaux purs c.f.c., que les défauts ponctuels retenus par trempe dans Cu_3Au sont des lacunes.

Plusieurs auteurs / 15, 16, 18, 19 / ont étudié l'influence de ces lacunes sur la cinétique de mise en ordre. Leurs déterminations, effectuées à partir de l'évolution de la résistivité électrique lors de recuits à basses températures ($T < T_c$) après trempe (voir figure 6), peuvent être résumées comme suit :

- Les lacunes en sursaturation sont mobiles à températures relativement basses : $T \gtrsim 100°$.

- Leur mobilité se traduit par une accélération des processus de mise en ordre de l'alliage en dessous de 200°C. Un premier stade de mise en ordre dû aux lacunes trempées en sursaturation est obtenu vers 170°C ; ce stade est d'autant plus important que la température de trempe est élevée ; le stade principal, dû aux lacunes en équilibre thermodynamique, commence à partir de 250°C (voir figure 6). L'énergie de migration est la même pour les deux stades, mais dépend du paramètre d'ordre à longue distance S : $E_M \cong 0,71 + 0,36\ S^2$ / 18 /.

- L'énergie d'activation pour l'autodiffusion, $E_A = E_F + E_M$, vaut donc 1,7 eV dans l'état désordonné, et 2,06 eV dans l'état totalement ordonné.

Remarque : signalons que pour l'alliage $CuAu_3$, très difficile à ordonner à longue distance par recuit classique, Gratias et Condat / 20 / ont pu obtenir des grandes tailles de domaines d'antiphase (350 Å) après trempe à grande vitesse de 926°C suivie d'un recuit d'une heure à 150°C.

I.3 - RAPPELS SUR LES EFFETS D'IRRADIATION DANS LES MÉTAUX PURS

I.3.1 - Production des paires de Frenkel dans un cristal monoatomique (cf. / 21 /)

Considérons le cas d'un faisceau d'électrons de haute énergie qui pénètre dans la matière. Son énergie est dissipée par différents processus :

i) collisions inélastiques conduisant à un transfert d'énergie au profit des électrons de la cible,

ii) collisions élastiques avec les noyaux de la cible.

Le premier groupe correspond aux processus d'ionisation et radiation ("bremsstrahlung"), ce dernier étant négligeable aux énergies de quelques MeV utilisées dans la plupart des expériences d'irradiation / 22 /. Un électron ayant une énergie de $\simeq$ 1 MeV perd dans un solide typiquement de l'ordre de 1 KeV/µm, par interactions avec les électrons de la cible. Ces pertes sont importantes : elles conduisent à des modifications du faisceau initialement monoénergétique et unidirectionnel (voir § III.2), mais ne font aucune contribution à la création des défauts, spécialement dans le cas des métaux et pour la gamme d'énergies de quelques MeV. Les collisions élastiques sont alors l'unique source de production de défauts ponctuels : paires lacune-interstitiel (paires de Frenkel).

Ces collisions élastiques par lesquelles l'électron incident peut transmettre de l'énergie aux atomes individuels du réseau et éventuellement en déplacer certains, résultent d'une interaction plus ou moins directe, de type coulombienne, entre cet électron et les noyaux ; on appelle aussi ces processus "chocs nucléaires".

Si lors de cette interaction l'électron est diffusé à l'angle θ, l'angle que fait la direction de recul de l'atome avec celle de l'électron incident vaut $\phi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$ (voir figure 7) ; l'énergie T transférée à l'atome vaut :

$$T = T_m \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

où T_m est l'énergie maximale transférée à un atome de masse M lors d'une collision frontale avec un électron d'énergie E. Le traitement relativiste de la collision élastique donne l'expression suivante pour T_m / 23 / :

$$T_m = \frac{2148\ E\ (E + 1{,}02)}{M} \qquad (5)$$

(si E est exprimé en MeV, T_m en eV, et M en unités de masse atomique).

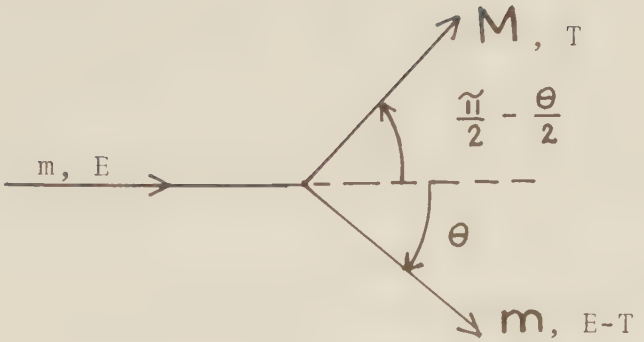


Figure 7

Pour connaître le nombre d'atomes déplacés lors des interactions électrons-noyaux (atomes "primaires"), nous devons calculer la section efficace de déplacement "primaire" dont l'expression est la suivante :

$$\sigma_d{}^P (E) = \int_0^{T_m(E)} P(T) \frac{d\sigma}{dT} (E,T)\, dT \qquad (6)$$

où

- $\frac{d\sigma}{dT}$ (E,T) est la section efficace différentielle de collision entre un électron d'énergie E et un atome auquel il transfère l'énergie T.
- P(T) est la fonction probabilité de déplacement pour qu'un atome ayant reçu l'énergie T soit déplacé suffisamment loin de sa lacune pour former une paire de Frenkel stable.

Les sections efficaces différentielles de collision ont été calculées par Mott / 24 / qui a effectué l'extension relativiste et quantique des sections efficaces de diffusion coulombienne de Rutherford.

La fonction probabilité de déplacement P(T) intervenant dans l'équation (6) tient compte du fait que les collisions ne sont pas toutes "efficaces" pour produire des paires de Frenkel. Le modèle le plus simple utilisé pour la définition de P(T) est celui de fonction à une marche :

$$\begin{cases} P(T) = 0 & \text{si} \quad T < E_d \\ P(T) = 1 & \quad\quad\; T > E_d \end{cases} \qquad (7)$$

où E_d est appelée énergie de seuil de déplacement : c'est l'énergie minimale qui doit être fournie à un atome pour le déplacer de son site sur le réseau et former une paire de Frenkel stable.

En fait, le réseau cristallin étant anisotrope, aussi bien P(T) que E_d dépendent de la direction de déplacement considérée (α , φ) par rapport aux axes du cristal. Il y a certaines directions pour lesquelles E_d a des valeurs minimales. Cela signifie que les déplacements se feront préférentiellement selon ces directions, lesquelles correspondent en général à des directions cristallographiques de bas indices, comme nous le verrons plus loin pour le cas du cuivre pur.

Dans le cas des expériences sur des échantillons polycristallins, les effets directionnels ne sont pas observés car la fonction P(T) mesurée est une moyenne des P(T, α,φ) correspondant aux orientations des divers grains par rapport à la direction du faisceau ; P(T) est une fonction plus complexe que la fonction à une marche de la formule (7), car elle croît de 0 à 1 entre deux valeurs $E_{d_{min}}$ et $E_{d_{max}}$. La valeur de E_d que l'on mesure dans un polycristal est une énergie de seuil apparente correspondant au seuil des directions avec E_d minimum.

Dans le processus de création de paires de Frenkel il est nécessaire de tenir compte aussi des déplacements secondaires ou même multiples que peut induire un atome primaire qui a reçu une énergie $T > 2\ E_d$. Le modèle utilisé le plus fréquemment pour les métaux purs est celui de Kinchin et Pease / 25 / dans lequel les auteurs supposent que les collisions atomiques sont du type sphères dures et se produisent indépen-

damment des directions cristallographiques. Dans ce modèle, les collisions successives ont pour effet de partager l'énergie en parties égales entre les deux particules (de mêmes masses) qui interagissent. L'énergie T du primaire est répartie uniformément entre tous les atomes déplacés jusqu'à ce que soit atteinte l'énergie minimale 2 E_d, au-dessous de laquelle les collisions n'ont plus lieu. Le nombre moyen d'atomes déplacés (primaire exclu) pour un matériau monoatomique, est donné alors par :

$$n(T) = \frac{T-2Ed}{2E_d} \text{ pour } T > 2\ E_d \qquad (8)$$

(Expérimentalement, il semble que l'on ait plutôt :
$n(T) \simeq \xi(T-2E_d)/2E_d$ avec $0<\xi<1$).

La section efficace de déplacement totale (production de primaires + déplacements multiples) est exprimée comme :

$$\sigma_d^{tot}(E,E_d) = \int_{E_d}^{T_m(E)} N(T)\ \frac{d\sigma}{dT}\ dT, \text{ avec } N(T) = P(T)+n(T) \qquad (9)$$

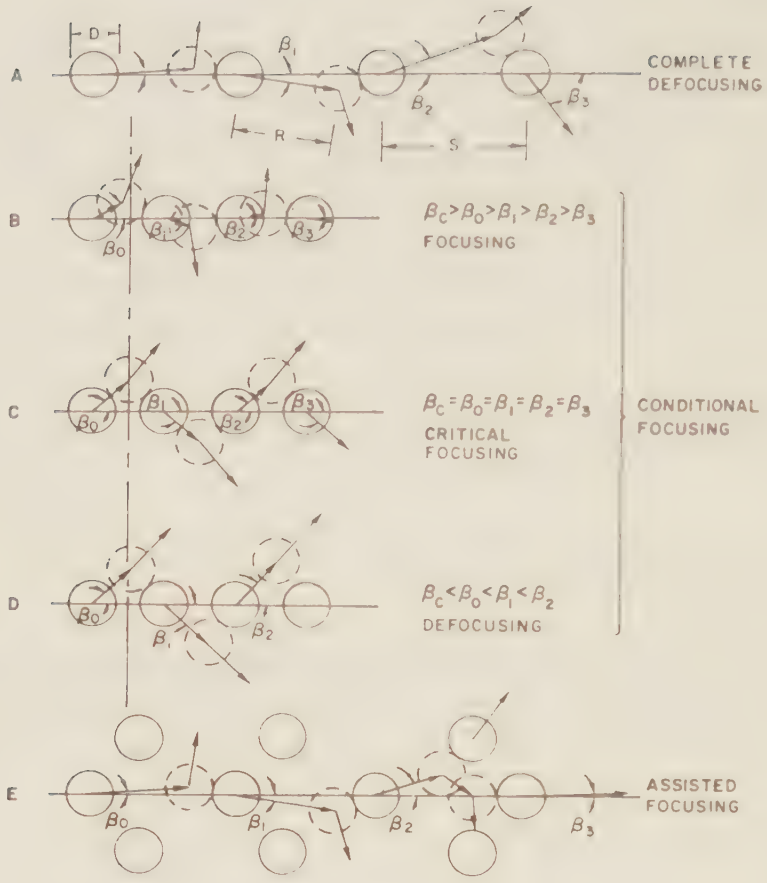
A partir de mesures de résistivité électrique pendant une expérience d'irradiation (effectuée à basses températures pour que les défauts ne soient pas mobiles), nous pouvons examiner le comportement de la section efficace totale de déplacement.

Pour un matériau monoatomique irradié avec un flux intégré d'électrons $\Delta\Phi$, suffisamment faible pour que les paires de Frenkel créées soient indépendantes les unes des autres, la concentration ΔC de défauts créés par l'irradiation est :

$$\Delta C(E) = \sigma_d^{tot}(E, E_d)\ \Delta\Phi \qquad (10)$$

et l'accroissement correspondant de résistivité électrique est donné par :

$$\Delta\rho(E) = \rho_F\ \sigma_d^{tot}(E, E_d)\ \Delta\Phi \qquad (11)$$



- Figure 8 -

Différents types de focalisation d'après Sosin / 23 / :

(A) : $S > 2D$, $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$: défocalisation totale.

(B) à (D) : $S \leq 2D$, différentes conditions de focalisation directe déterminées par l'angle initial β_0.

(E) : processus de focalisation dû à la présence des rangées atomiques voisines (focalisation assistée).

S : distance interatomique.

D : diamètre atomique, fonction de l'énergie de l'atome, défini comme la distance minimale d'approche lors d'une collision entre deux atomes (pour les détails, consulter la référence / 23 /).

β_0 : l'angle déterminé par la direction de recul du primaire et la rangée atomique.

où ρ_F est la résistivité spécifique d'une concentration unité de paires de Frenkel.

Les valeurs mesurées de la vitesse de production de défauts en fonction de l'énergie des électrons :

$$\frac{d\Delta\rho}{d\Phi}(E) = \rho_F \, \sigma_d^{tot}(E, E_d) \qquad (12)$$

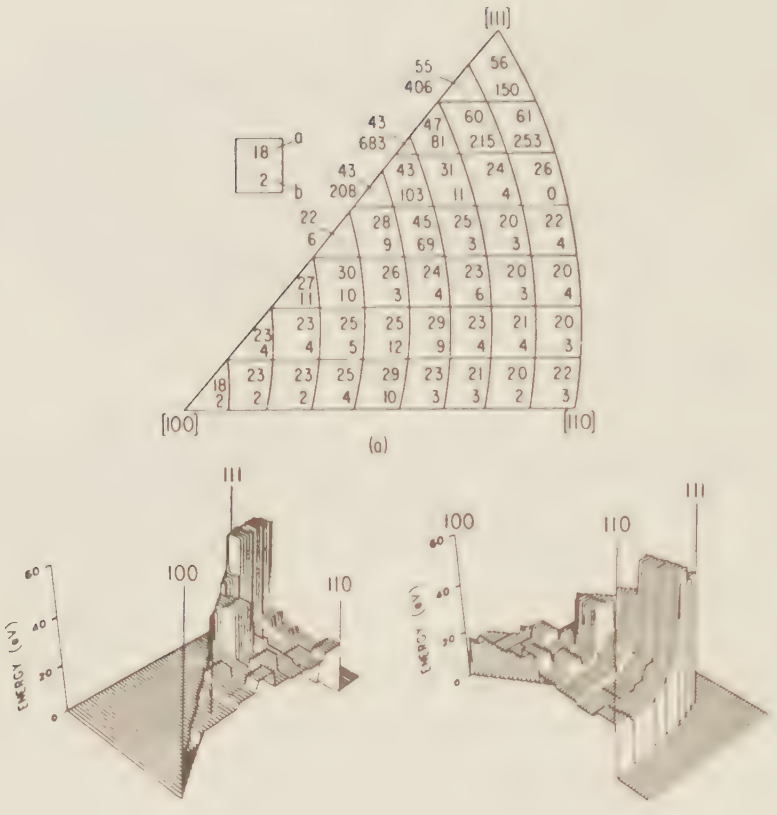
comparées aux sections efficaces de déplacement calculées selon (9) permettent, en principe, de déterminer le paramètre E_d et d'obtenir des renseignements sur la forme de la fonction probabilité de déplacement P(T).

* *
*

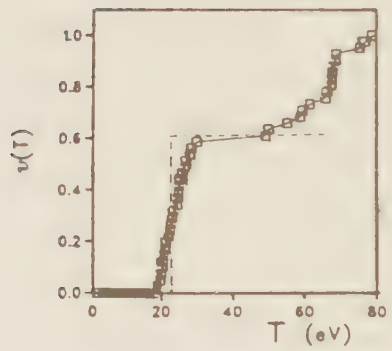
Le cuivre pur est le métal c.f.c. le plus étudié. Les premières déterminations, effectuées sur des échantillons polycristallins, ont donné des valeurs du seuil E_d : 19-20 eV / 26 /, 22 eV / 27, 28 /.

En 1960, Gibson et al. / 29 / ont étudié par simulation à l'ordinateur la dynamique de la production de défauts dans le Cu, en utilisant des potentiels atomiques de type Born-Mayer, pour des primaires de basse énergie (jusqu'à 400 eV). En ce qui concerne la création de paires de Frenkel stables, leurs résultats prévoyaient des valeurs de seuils $\sim$ 25 eV pour les déplacements selon les directions <001> et <110> et $\sim$ 85 eV selon <111>. Les mécanismes prédominants dans la production de défauts sont les collisions directionnelles produites par des phénomènes de focalisation directe selon <110> (transfert d'énergie et de matière selon les directions compactes / 30 /) ou de focalisation assistée selon <001> (ces mécanismes sont explicités sur la figure 8, d'après / 23 /).

De nombreuses expériences / 31, 32, 33, 34 / ont été effectuées afin de vérifier les prédictions de Gibson, les plus récentes et complètes étant celles de King et al. / 35, 36, 37 / ; ces auteurs ont étudié l'anisotropie de l'énergie de seuil, par des mesures de résistivité électrique in situ de



(a)



(b)

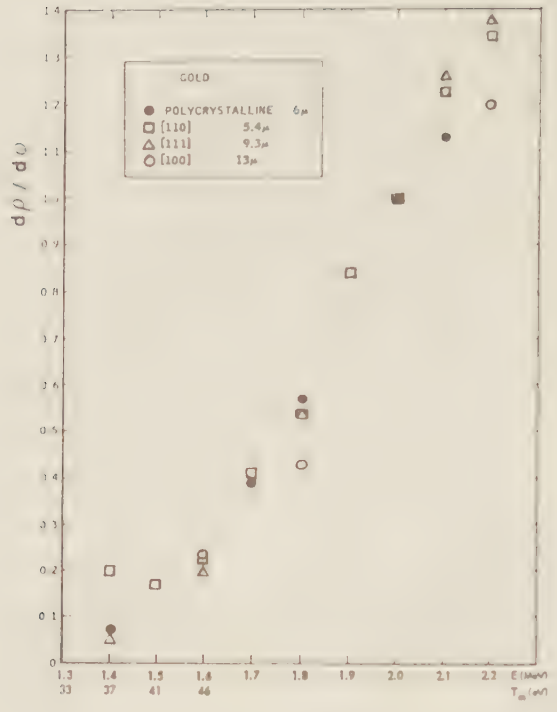
- Figure 9 -

(a) Energies de seuil de déplacement en fonction des directions indiquées sur le triangle stéréographique (100, 110, 111), mesurées par King et al. /35/ dans le cuivre pur. a : valeur du seuil. b : facteur de confiance de l'ajustement.

(b) Fonction probabilité de déplacement déduite des ajustements théoriques / 37 / effectués sur les surfaces expérimentales montrées en (a). Courbe en tiretés : ajustement de $\nu(T)$ par une loi à une marche.

monocristaux de Cu orientés selon 41 directions contenues dans le triangle stéréographique (100,110,111). Les irradiations ont eu lieu dans un microscope électronique à haute tension, à des températures inférieures à 10K, avec des énergies des particules incidentes comprises entre 0,4 et 1,1 MeV. La surface tridimensionnelle d'énergie de seuil déterminée expérimentalement est montrée sur la figure 9a. L'accord avec les calculs de Gibson et al. / 29 / est bon. En particulier, deux minima sont trouvés au voisinage des directions <100> et <110> ($E_{dmin} \sim 20$ eV). De la comparaison entre les sections efficaces de déplacement mesurées et celles calculées par méthodes de simulation de dynamique moléculaire, King et al. ont obtenu la fonction probabilité de déplacement $\nu(T) = P(T) + n(T) (\cong P(T)$ pour $T < 50$ eV) (cf. formule (9)), montrée sur la figure 9b pour une valeur de la résistivité spécifique des paires de Frenkel $\rho_F^{Cu} = 2,75 \times 10^{-4} \Omega.cm$. L'anisotropie du seuil de déplacement se traduit donc par une fonction de probabilité de déplacement P(T) plus complexe que la simple loi à une marche (7) ; néanmoins, dans le cas du cuivre, pour $T < 60$ eV, on voit sur la figure 9b que $\nu(T) \simeq P(T)$ peut être approximée par une loi à une marche de hauteur $h \simeq 0,6$, située vers $E_d \simeq 25$ eV (énergie un peu supérieure à E_{dmin}) ; l'influence de l'anisotropie s'est traduite en première approximation par une réduction de la hauteur de la marche ($h < 1$).

Dans le cas de l'or pur, une étude détaillée des processus de déplacements dans des monocristaux d'orientations <100>, < 110> et <111>, irradiés aux électrons de 1,4 à 2,2 MeV, a été effectuée par Bauer et al. / 38 /. Les résultats surprenants de ces expériences (voir figure 10), confirmés aussi par / 39 /, indiquent l'absence d'anisotropie dans la vitesse de production de défauts, en contradiction avec les modèles et les résultats expérimentaux obtenus pour le cuivre et les autres métaux c.f.c. Le seuil mesuré, apparemment isotrope, vaut 36 eV / 38 / à 40 eV / 39 /, aussi bien dans des mono-que des polycristaux, avec une résistivité spécifique $\rho_F^{Au} \simeq 1,2 \times 10^{-4}$ $\Omega.cm$ / 38 /, valeur très petite par rapport aux autres métaux purs c.f.c. Tous ces faits semblent en relation avec le comportement également anormal de la restauration de la résistivité de l'or après irradiation, qui paraît commencer aux températures plus basses que 2 K / 40 /. Plus récemment, Ehrhart et Segura / 41 / ont déterminé $\rho_F^{Au} \simeq 3,2 \times 10^{-4}$ $\Omega.cm$, à partir d'études de diffusion diffuse de rayons X sur l'or irradié à 5 K.



- Figure 10 -

Vitesse de production de défauts dρ/dΦ (normalisée à la valeur à 2 MeV) dans l'or pur en fonction de l'énergie des électrons incidents, d'après /38/.

- Figure 11 -

a) Volume de recombinaison dans le cuivre calculé par Gibson et al. /29/. Coupe par un plan (100). U : position instable pour une lacune. S : position stable.

b) Energie d'un interstitiel près d'une lacune située en O. E_{mi} : énergie de migration loin de la lacune ; OA : rayon de recombinaison.

I.3.2 - Recombinaisons spontanées et recombinaisons induites par l'irradiation

Maintenant nous allons examiner les mécanismes qui limitent le taux de production de défauts $\frac{dC}{d\Phi} = \sigma_d$ discuté précédemment. Même à températures très basses pour que les interstitiels et les lacunes ne puissent pas migrer, la linéarité de l'endommagement avec la dose n'est vérifiée qu'au début de l'irradiation. Wollenberger / 42 / et aussi Urban et Seeger / 43 / ont examiné attentivement les mécanismes athermiques qui restreignent la création de paires sous irradiation.

L'un de ces mécanismes est lié au concept de volume de recombinaison. On ne peut produire une paire de Frenkel stable que si l'interstitiel est créé à une distance suffisante de sa lacune pour ne pas y retomber spontanément. Pour traduire cet effet, on peut affecter à chaque lacune (ou interstitiel) un volume α_r dans lequel un interstitiel ne peut entrer sans qu'une recombinaison se produise aussitôt (voir figure 11.a / 29 /). Il faut remarquer le caractère anisotrope de ce volume de recombinaison. Sur la figure 11.b l'énergie d'un interstitiel est portée en fonction de la distance à la lacune. A l'intérieur du volume de recombinaison il n'y a pas d'énergie d'activation pour la migration / 29 /.

Il est facile de comprendre comment le volume de recombinaison limite le taux de production. L'interstitiel d'une paire de Frenkel stable peut être créé trop près de la lacune d'une autre paire et se recombiner avec elle. De tels événements ne contribuent pas à l'augmentation de la concentration en défauts et correspondent donc à une baisse du taux de production. Compte tenu des recombinaisons spontanées, Wollenberger / 42 / déduit pour le nouveau taux de création, l'expression suivante :

$$\frac{dC}{d\Phi} = \sigma_d \, (1 - \alpha_r \, C)^2 \qquad (13)$$

où le volume de recombinaison α_r est exprimé en nombre de volumes atomiques.

En première approximation l'expression (13) peut être écrite comme suit / 23 / :

$$\frac{dC}{d\Phi} = \sigma_d (1 - 2 \alpha_r C) \quad \text{d'où} \quad \frac{d(\Delta\rho)}{dt} = Jo\ \rho_F \left(1 - \frac{2\alpha_r}{\rho_F} \Delta\rho\right) \quad (14)$$

Jo est le taux instantané de production de paires de Frenkel, fonction de σ_d, et $\Delta\rho$ l'accroissement de résistivité dû à la création de défauts. La relation (14), proposée par Lück et Sizmann / 44 / pour décrire approximativement les courbes de production dans les métaux purs, traduit l'effet des recombinaisons spontanées par une décroissance à peu près linéaire de la vitesse de production des défauts avec l'augmentation de leur concentration.

Tandis que la recombinaison spontanée est un processus essentiellement statique, il existe aussi des mécanismes dynamiques de recombinaisons athermiques induites par l'irradiation / 42, 43 /. Les collisions qui transmettent à un atome une énergie inférieure au seuil de déplacement sont capables de provoquer la disparition des paires de Frenkel déjà formées, ce qui a été mis en évidence par Dworschak et al. / 45 /. Pour tenir compte de ce dernier effet, il faut ajouter à l'équation (13) un terme $- \sigma_r C$, où σ_r est appelée section efficace pour la recombinaison sous irradiation.

Les corrections dues aux recombinaisons spontanées et celles produites par collisions sous le seuil de déplacement, sont d'après / 45 / de l'ordre de quelques pourcent pour le cas du Cu pur irradié à 5 K avec des électrons de 3 MeV jusqu'à une concentration de 10^{-4} paires de Frenkel.

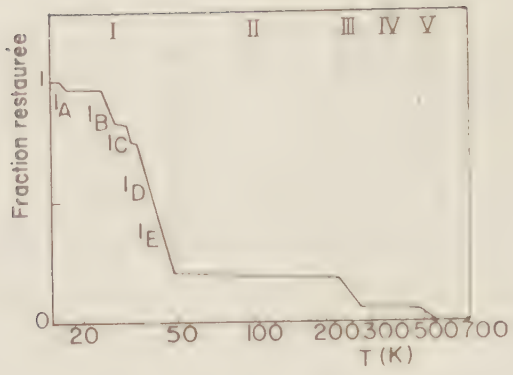
I.3.3 - Configuration et migration des défauts d'irradiation dans les métaux purs et alliages dilués c.f.c.

Lors des irradiations à basses températures, des paires de Frenkel sont créées, c'est-à-dire que l'on obtient la même concentration de lacunes et d'interstitiels. Après irradiation,

la restauration isochrone de la propriété physique examinée, la résistivité électrique dans la plupart des cas, permet de déterminer les domaines de température où les différents défauts migrent, se réorganisent et s'éliminent. Pour beaucoup de métaux c.f.c., on observe cinq stades de restauration selon le schéma présenté sur la figure 12 pour le cas du cuivre pur / 46 /. D'après Schilling et al. / 46, 47 /, les cinq stades peuvent être interprétés comme suit :

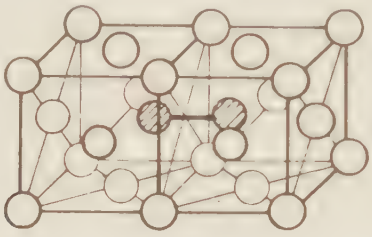
* Stade I : Celui-ci est le stade de migration de l'auto-interstitiel. Il se décompose en cinq sous-stades : I_A ... I_E ; les sous-stades I_A, I_B et I_C représentent la recombinaison des paires proches lacune -interstitiel , avec une barrière de plus en plus élevée, correspondant à des distances de séparation croissante entre partenaires. Les sous-stades I_D et I_E sont associés à la migration à grande distance de l'auto-interstitiel. Celui-ci se recombine en I_D de manière corrélée avec la monolacune dont il est issu, et en I_E, de manière non corrélée avec une lacune ou un puits quelconque. A la fin du stade I les auto-interstitiels survivant à l'annihilation se condensent en amas de petite taille (*).

(*) L'interprétation dès sous-stades I_D et I_E, et en conséquence du stade III, a donné lieu à beaucoup de controverses. Le modèle exposé (appellé modèle à un interstitiel) suppose que l'auto-interstitiel qui migre au stade I est le seul interstitiel stable produit par l'irradiation. D'autres auteurs / 48 / ont fait appel à un modèle à deux interstitiels : un auto-interstitiel métastable, le crowdion, qui migre à une dimension en I_D, et en I_E se convertit en une forme stable, l'interstitiel dissocié, qui à son tour migre à trois dimensions au stade III. Le modèle à un interstitiel semble avoir été définitivement confirmé expérimentalement pour de nombreux métaux, en particulier par des expériences de diffusion diffuse de rayons X / 49, 50 /.



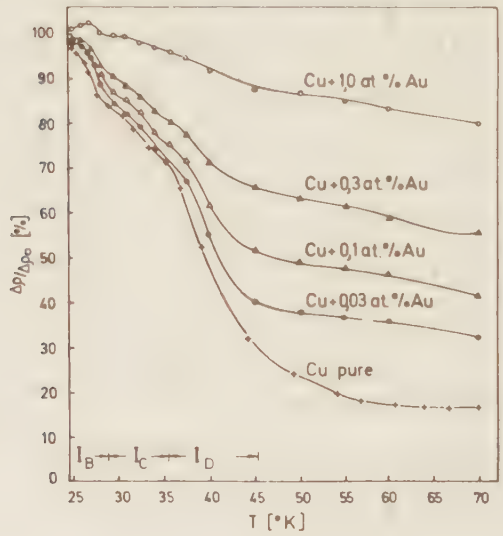
- Figure 12 -

Représentation schématique de la restauration isochrone de la résistivité électrique dans le cuivre irradié aux électrons à 5 K /46/.



- Figure 13 -

Configuration de l'interstitiel dissocié <100> dans un réseau c.f.c.



- Figure 14 -

Modification du stade I du cuivre avec l'addition d'impuretés d'or, après irradiation aux électrons de 1 MeV à 5 K /55/.

* Stade II : Croissance des amas interstitiels.

* Stade III : Début de migration et annihilation de lacunes sur les amas interstitiels ; en même temps formation des amas lacunaires.

* Stade IV : Croissance des amas lacunaires.

* Stade V : Dissociation thermique des amas lacunaires. Les lacunes viennent s'annihiler sur les boucles interstitielles, de façon à faire disparaître tout l'endommagement introduit pendant l'irradiation.

De nombreux calculs ont été effectués à partir de potentiels interatomiques, pour prévoir la symétrie de l'auto-interstitiel / 29, 51, 52 /. La plupart d'entre eux s'accordent pour indiquer que la configuration stable de l'auto-interstitiel dans la structure c.f.c. est la forme dissociée <100>, comme représenté sur la figure 13.

Des mesures de diffusion de Huang / 50 / et de variation des constantes élastiques / 53 / ont confirmé la configuration en forme d'une haltère <100> pour les auto-interstitiels du Cu, configuration qui est conservée jusqu'à la fin du stade I, où les interstitiels qui survivent à l'annihilation s'agglomèrent pour former des amas.

L'introduction d'impuretés a pour effet de modifier les stades précédemment décrits. La restauration isochrone de la résistivité électrique des alliages dilués à base de cuivre montre que l'addition d'impuretés se traduit, en général, par la suppression du stade I de migration libre de l'interstitiel / 54, 55 /, comme il est observé sur la figure 14, pour l'alliage dilué Cu-Au. Ceci est dû au piégeage des interstitiels sur les impuretés de substitution. Dans le cas des alliages dilués à base de cuivre, les complexes formés sont stables jusque vers 100 K / 56 /. Bien que dans d'autres alliages dilués c.f.c.,

en particulier à base d'aluminium, les complexes interstitiels-impuretés prennent la configuration d'une haltère mixte <100> / 57 /, des expériences de canalisation effectuées sur l'alliage Cu-0,05 % at.Au / 58 / irradié aux ions He^+ entre 40 et 70 K, n'ont pas décelé la présence de l'interstitiel mixte dissocié.

Les caractéristiques de l'interstitiel et sa migration, dans le cas de l'or pur, sont très différentes de celles décrites pour le cuivre et les autres métaux c.f.c. Le stade I n'a pas été observé, même à 2 K / 40 / ; seuls les stades III (290 K) et V (530 K) ont été décelés / 46 /. Les mesures de diffusion de Huang de Ehrhart et Segura / 41 / ont montré que la configuration des défauts pendant les irradiations aux électrons de 3 MeV à 5 K, est similaire à celle trouvée dans les autres métaux c.f.c. après le stade I. Les interstitiels individuels, en particulier avec la configuration d'une haltère <100>, ne sont pas observés dans l'or pur. Même pour des irradiations à très faible dose, ils forment des amas de cinq à sept atomes. Pendant les recuits isothermes, la recombinaison des paires de Frenkel a lieu simultanément à la croissance des amas qui se transforment en boucles de dislocations. L'addition de 400 ppm de Cu supprime la formation des amas, les interstitiels individuels restant piégés sur les impuretés de Cu et formant probablement un interstitiel mixte d'orientation <111> / 41 /.

I.3.4 - Endommagement produit par des neutrons rapides

Contrairement aux électrons qui produisent des paires de Frenkel isolées et uniformément distribuées dans le cristal, les neutrons rapides, et les ions lourds en général, créent des défauts par paquets dans les "cascades de déplacement".

Les sources de neutrons utilisées pour endommager les solides (réacteur à fission, réacteur à fusion) émettent des neutrons dont le spectre d'énergie est assez large. Dans ce

spectre ce sont les particules d'énergies comprises entre 0,1 et 14 MeV qui sont responsables de la plus grande partie de l'endommagement (neutrons rapides). Les collisions avec les noyaux de la cible résultent d'interactions nucléaires à très courte portée qui peuvent être assimilées à des chocs élastiques de sphères dures avec des sections efficaces de l'ordre de 1 barn pour la plupart des noyaux constituant la cible. Les neutrons incidents produisent des primaires dont les énergies vont du KeV à quelques centaines de KeV. Leur distribution en énergie peut être déduite en fonction de la distribution des neutrons qui leur ont donné origine. Ces primaires sont directement responsables des cascades de déplacement. Cela veut dire qu'une irradiation aux neutrons peut être ramenée à une irradiation par des particules chargées qui sont les ions de la cible elle-même.

Tout comme les électrons, les ions perdent une partie de leur énergie en excitation électronique et l'autre partie en chocs nucléaires susceptibles de produire des déplacements d'atomes individuels. D'après le critère de Seitz et Koehler / 61 / on peut dire qu'il faut commencer à tenir compte des pertes par excitation électronique quand l'énergie de l'ion comptée en KeV dépasse son nombre de masse (65 KeV pour le cuivre, 198 KeV pour l'or).

Les travaux théoriques de Lindhard et al. / 62, 63, 64 / permettent de calculer les parcours, l'énergie moyenne cédée au réseau sous forme de chocs atomiques, les pertes par excitation électronique et le profil d'endommagement pour différentes particules incidentes et différentes cibles monoatomiques.

Le processus de production d'un primaire ayant reçu une énergie T^p et les transferts successifs par collisions multiples jusqu'à des énergies de l'ordre du seuil de déplacement E_d a été appelé cascade de déplacement.

La structure résultante de la cascade est constituée par un coeur lacunaire où la concentration locale en lacunes est très élevée ($> 10^2$), entouré par des interstitiels situés sur la périphérie, comme il a été observé sur un échantillon de tungstène irradié in situ avec des ions tungstène de 20 KeV dans un microscope à émission d'ions / 65 /. La structure de la cascade est rapidement modifiée par des recombinaisons spontanées de paires lacune -interstitiel et, dans certains cas, par la condensation des défauts en boucles lacunaires ou interstitielles / 66 /.

Le nombre de défauts produits dans une cascade pour une cible monoatomique a été calculé par Kinchin et Pease / 25 / (voir § I.3.1) ; Robinson / 67 / et Sigmund / 68 / ont abouti à des expressions similaires pour des grandes valeurs de T^p ; le nombre moyen de défauts dans la cascade est donné par :

$$N(T^p) = \xi \, T^p / 2 \, E_d$$

où $\xi < 1$. Ces estimations du type Kinchin et Pease fournissent une limite supérieure du nombre de défauts dans la cascade.

I.4 - Effets d'irradiation dans les alliages concentrés présentant des phénomènes d'ordre-désordre.

Les effets d'irradiation dans les alliages ont des caractéristiques beaucoup plus complexes que dans le cas des métaux purs ; ceci tient à la superposition de plusieurs phénomènes dont les différentes contributions sont parfois très difficiles à séparer.

a) En fonction des conditions d'irradiation et du flux instantané, la création de défauts ponctuels sera souvent accompagnée de modifications structurales : la stabilité relative des phases est modifiée au cours de l'irradiation ; la précipitation de nouvelles phases ou la dissolution de celles qui sont déjà présentes peuvent être observées / 69, 70 /.

b) Dans le cas des alliages présentant des phénomènes d'ordre, deux processus peuvent se produire :

- d'une part, une diminution du degré d'ordre à longue distance due à la création de défauts d'antistructure par des remplacements atomiques (c'est-à-dire des atomes A déplacés sur des sites β et vice-versa) lors des séquences de collisions focalisées ou des recombinaisons au hasard ;

- d'autre part, une augmentation du paramètre d'ordre à longue distance par diffusion accélérée des défauts ponctuels en excès introduits par l'irradiation.

La balance entre ces deux processus est déterminée par les conditions d'irradiation, l'état d'ordre initial de l'alliage, les énergies d'activation pour la migration des défauts considérés.

c) L'analyse de la production de défauts sous irradiation dans les alliages binaires est beaucoup plus complexe à cause de la présence de deux espèces atomiques différentes. Les particules de haute énergie utilisées pour l'irradiation, soit les électrons, soit les neutrons rapides, produisent des primaires de type A et de type B. Chaque type de primaire, à son tour, produira des déplacements secondaires aussi bien des atomes A que B.

La contribution de ces collisions mixtes au nombre total des atomes déplacés, qui dépend des seuils de déplacement de chaque espèce atomique, sera discutée en détail au § I.4.3.

I.4.1 - Ordre-désordre sous irradiation

La mise en ordre ou désordre d'alliages pendant l'irradiation est un phénomène bien établi expérimentalement. Dès 1949, Siegel / 71 / mit en évidence par mesure de résistivité électrique et diffusion de rayons X que l'irradiation aux neu-

trons vers 300 K induit du désordre dans Cu_3Au ordonné. Peu après, plusieurs auteurs montrèrent, en particulier par diffraction électronique, qu'à températures suffisamment élevées l'irradiation induit de l'ordre dans plusieurs types d'alliages désordonnés. Depuis , de nombreuses études ont été effectuées afin de déterminer les mécanismes microscopiques à l'origine de ces phénomènes ; une revue assez complète sur ce sujet à été réalisée par Schulson / 72 /.

La figure 15, d'après Glick et al. / 73 /, résume assez bien le comportement de Cu_3Au pendant une irradiation aux neutrons à 353 K ; la diminution de résistivité ρ observée pour l'alliage désordonné, de même qu'en début d'irradiation de la phase ordonnée, indique une mise en ordre induite par l'irradiation ; au contraire, l'accroissement aux fortes doses des valeurs de ρ pour l'alliage ordonné montre l'existence d'un processus de mise en désordre. Ces deux processus sont en compétition : la prédominance de l'un ou l'autre dépend des conditions d'irradiation, et en particulier de la température d'irradiation.

a) La mise en ordre a été observée aussi bien au cours d'irradiations produisant des cascades de déplacements (neutrons, ions lourds) qu'au cours de celles produisant un endommagement homogène (électrons). Le phénomène semblant thermiquement activé, il a paru vraisemblable que la migration des défauts ponctuels est le mécanisme responsable de cette mise en ordre. La question qui se pose est de savoir quelle est l'espèce, lacune ou interstitiel, qui diffuse thermiquement en augmentant le degré d'ordre.

Dans le cas de Cu_3Au, la mise en ordre après irradiation apparaît dans la même gamme de températures ($T > 350$ K) que celle induite après trempe, et ce avec une énergie d'activation voisine /16, 74/ : pour cet alliage, le mécanisme semble donc de type lacunaire (voir § I.2). Une pareille conclusion a été obtenue pour d'autres alliages, tel Fe-50 % Ni / 75 /.

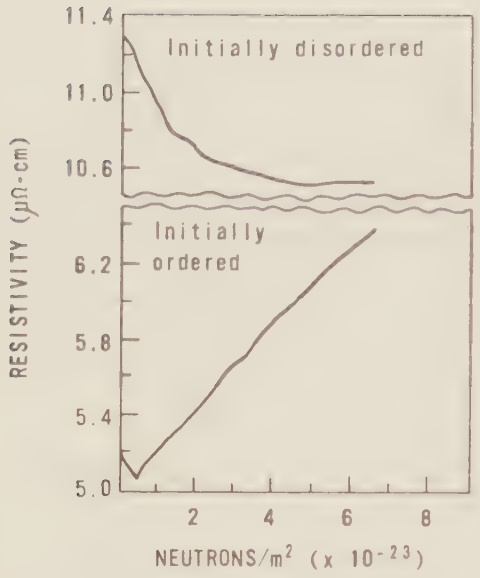
La contribution de la migration des interstitiels à un processus de mise en ordre à longue distance est beaucoup moins claire. D'une part la configuration qu'adopte l'interstitiel dans un alliage concentré n'est pas connue jusqu'à présent*. Pour que sa migration joue un rôle dans la mise en ordre, il faut que les deux espèces atomiques puissent migrer ; ceci semble peu vraisemblable dans des alliages du type cuivre-or, où les effets de taille atomique sont importants : il a été suggéré que l'interstitiel d'or (de gros diamètre) est instable et se convertit rapidement lors de la migration en un interstitiel Cu + atome d'antistructure / 74 /. Il est par contre possible que la migration des interstitiels puisse contribuer à l'augmentation de l'ordre à courte distance comme cela a été proposé pour Cu - 30 % at Zn / 77, 78 /. Cependant, les interprétations sont encore très controversées.

b) L'irradiation peut aussi introduire du désordre dans un alliage initialement ordonné. Pendant le processus de production de déplacements atomiques, il y aura aussi création de remplacements atomiques, d'où deux types de défauts : paires de Frenkel et défauts d'antistructure. Les deux processus sont produits par des particules incidentes d'énergies très élevées par rapport à l'énergie thermique par atome : il s'en suit que la production de défauts est en général un phénomène peu dépendant de la température.

Dans l'article de revue de Schulson / 72 / on trouvera de nombreuses évidences expérimentales des processus de mise en désordre sous irradiation. A titre d'exemple on peut

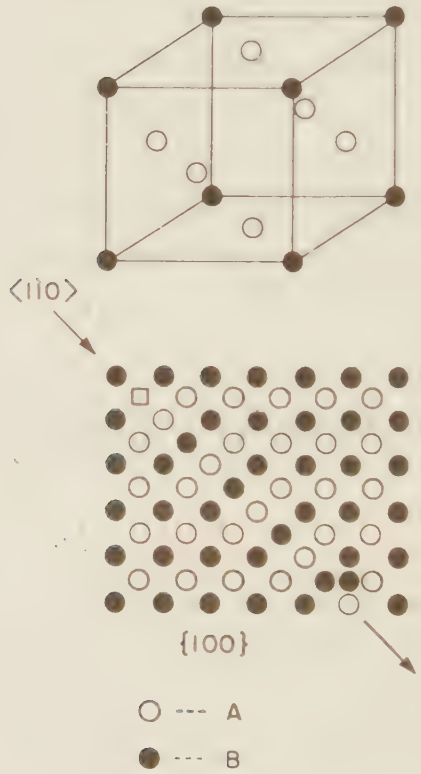
---

* Une récente expérience de diffusion de Huang sur Fe-Al ordonné / 76 / a montré que dans ce composé (de structure type CsCl) le type de défaut simple interstitiel le plus probable est dissocié <110>.



- Figure 15 -

Evolution de la résistivité électrique des alliages Cu_3Au ordonnés et désordonnés sous irradiation aux neutrons à 353 K, en fonction de la dose , d'après /73/.



- Figure 16 -

Schéma d'une séquence de collisions de remplacements selon la direction compacte <110> dans la structure Ll_2, d'après /87/.

citer le cas du composé Zr_3Al qui, sous irradiation aux électrons de 1 MeV à 320 K, se désordonne complètement (le paramètre d'ordre à longue distance S mesuré à partir des diagrammes de diffraction électronique diminuant de 1 à 0.1 avec la dose / 79 /).

Dans le cas de l'alliage Cu_3Au les évidences les plus claires ont été apportées par les observations de microscopie électronique en transmission de Jenkins et al. / 80, 81, 82, 83 / ; ces auteurs ont montré, par analyse de contraste des images en fond noir obtenues avec des réflexions de surstructure, que les volumes des cascades de déplacements produites par des irradiations aux ions Cu^+ et aux neutrons rapides à $T \simeq 350$ K, correspondent à des régions avec des valeurs de S beaucoup plus faibles que le reste de la matrice ordonnée. D'après ces auteurs, le désordre décelé dans les cascades comporte la production d'environ 10 à 20 défauts d'antistructure pour chaque déplacement atomique.

Quels sont les phénomènes qui pourraient rendre compte d'un tel nombre de remplacements ? Plusieurs mécanismes ont été proposés comme générateurs de désordre dans une structure ordonnée :

a) destruction locale de l'ordre pendant la pointe thermique dans une cascade / 84 / ;

b) désordre dans la zone de déformation plastique induite par la pointe thermique / 85 / ;

c) les séquences de collisions de remplacements / 86 / ;

d) l'effondrement de cascades en boucles lacunaires et interstitielles / 81, 83 / ;

e) la recombinaison au hasard des lacunes et des interstitiels / 79 /.

Jusqu'à présent il n'y a pas d'évidences expérimentales qui permettent d'identifier le (ou les) mécanisme(s) prédomi-

nant(s) pendant la mise en désordre de l'alliage Cu_3Au. Cependant, Kirk et Blewitt / 87, 88 / ont pu préciser par mesures de l'aimantation à saturation (qui est fonction du paramètre S) dans Ni_3Mn, de structure cristallographique $L1_2$ isomorphe de Cu_3Au, le mécanisme responsable de la mise en désordre sous irradiation :

i) Dans le cas des neutrons thermiques à 5 K (le recul moyen du noyau est de l'ordre de 500 eV lors de l'émission γ suivant la capture (n, γ)), il s'agit de séquences de collision de remplacements selon les rangées compactes <110> constituées des atomes Ni-Mn (voir figure 16) ; la longueur de la chaîne comporte de l'ordre de 150 remplacements <110>.

ii) Sous irradiation aux neutrons rapides à la même température, on crée des primaires d'énergie de quelques dizaines de KeV ; deux types de désordre semblent alors se produire dans le volume de la cascade : des séquences de collisions de remplacements<110> de longueur réduite par rapport au cas précédent, superposées à des remplacements au hasard attribués à la pointe thermique dans la cascade.

La modification du degré d'ordre sous irradiation a été traitée théoriquement par Liou et Wilkes / 89 / et Zee et Wilkes / 90 /. La variation en fonction du temps du paramètre d'ordre à longue distance S, est exprimée comme la somme de deux contributions / 89 / :

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{irrad.}} + \left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{thermique}} \qquad (15)$$

Le terme $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{\text{irrad.}}$ tient compte de la diminution de S due aux remplacements atomiques produisant des défauts d'anti-structure. Pour tous les mécanismes de désordre énoncés précédemment, la décroissance de S peut être décrite par un même type de relation / 91 / :

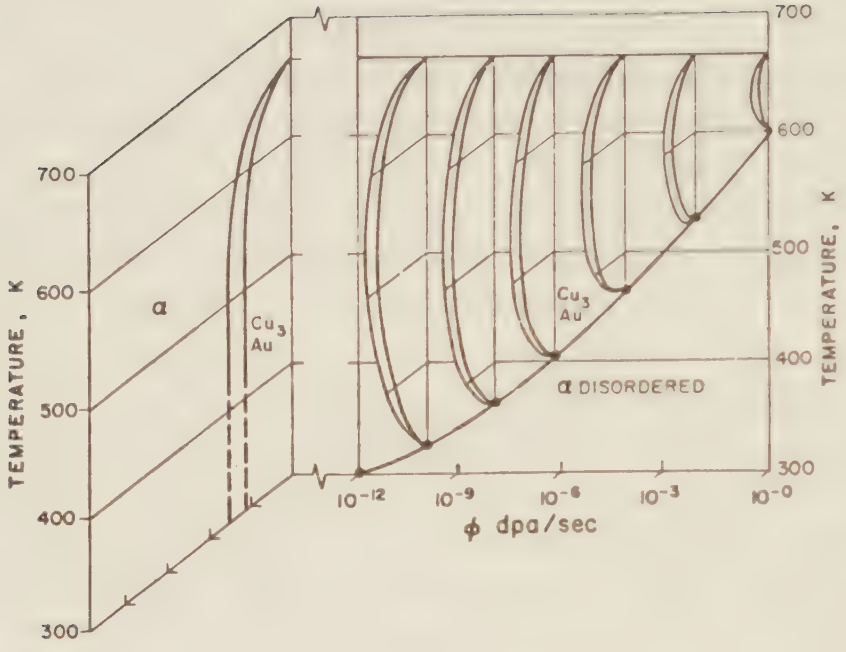
$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{irrad.} = - K J_o S$$

où K représente l'efficacité de remplacement, et dépend de la composition de l'alliage, du type de surstructure et de l'homogénéité (ou non) de l'endommagement / 91 /. K est proportionnel au rapport entre le nombre de remplacements et le nombre de déplacements atomiques, fonction de la nature de la particule irradiante ; il varie entre 10 et 100 pour les irradiations aux neutrons ou ions lourds / 87 /, et entre 1 et 3 pour les irradiations aux électrons / 92 /. J_o est le taux instantané de création de paires de Frenkel, exprimé en d.p.a. (déplacements par atome).

Le second terme $\left(\frac{dS}{dt}\right)_{thermique} = A C e^{-E_m/KT}$ inclut la contribution à la mise en ordre par migration thermique des défauts ponctuels (lacunes et/ou interstitiels), y compris ceux introduits par l'irradiation ; il est exprimé en fonction de la concentration C et de l'énergie d'activation pour la diffusion E_m des défauts ; le coefficient A dépend des coefficients de diffusion, des fréquences de sauts atomiques, de paramètres tenant compte des configurations de sites α et β autour du défaut, et de la densité de dislocations dans le matériau / 90 /.

Par résolution de l'équation (15) dans le cas stationnaire ($t \to \infty$), Liou et Wilkes / 89 / ont calculé les modifications du diagramme d'équilibre de l'alliage Cu_3Au en fonction de la dose instantanée et de la température d'irradiation, en supposant que seul le mécanisme lacunaire contribue à la remise en ordre de ce système. On peut déduire, d'après la figure 17, que l'irradiation a comme conséquence de stabiliser la phase désordonnée aux températures suffisamment basses, indépendamment du degré d'ordre initial de l'alliage.

Des expériences très récentes / 93 / d'irradiation aux électrons effectuées sur Cu_3Au entre 140 K et 400 K jusqu'à atteindre le degré d'ordre stationnaire, ont vérifié le modèle théorique de Zee et Wilkes / 90 / en en modifiant certains paramètres.



- Figure 17 -

Modifications du diagramme d'équilibre du système or-cuivre, autour de la composition Cu_3Au, en fonction de la dose instantanée d'irradiation, d'après les calculs de Liou et Wilkes /89/.

I.4.2 - Production et migration des défauts ponctuels dans les alliages concentrés, ordonnés et désordonnés

Contrairement aux métaux purs, la production et la migration des défauts ponctuels ont été très peu examinées dans les alliages ordonnés, où la plupart des études concernent la mise en ordre-désordre sous irradiation.

On peut citer les études de Rivière, Dinhut et al. / 94, 95, 96, 97 / sur la production de défauts et leurs stades de recuit dans les alliages ordonnés Fe-Al, Fe-Co, et (Fe-Co) 2% at.V de structure cristallographique de type CsCl, lors d'irradiations aux neutrons rapides et aux électrons à 20 K. Alors que dans les alliages Fe-Al la migration et l'élimination des défauts n'entraînent pas de phénomènes d'ordre, dans les alliages Fe-Co, la situation est beaucoup plus complexe, rendant difficile l'interprétation en termes d'un mécanisme lacunaire ou interstitiel.

Dans le cas des alliages or-cuivre, seule la composition Cu_3Au a fait l'objet d'études des stades de restauration après des irradiations à basses températures / 54, 98 /. La restauration isochrone de la résistivité de Cu_3Au (ordonné et désordonné) après irradiation aux neutrons rapides à 4 K a été examinée par Takamura et Okuda / 54 /. Les alliages ordonnés montrent deux stades bien nets à 100 K et 300 K ; les alliages désordonnés par contre se restaurent d'une façon continue jusque 300 K. Des défauts d'antistructure sont créés pendant l'irradiation de l'alliage ordonné dans un rapport que Takamura et al. ont estimé d'environ 50 défauts d'antistructure par déplacement atomique.

Des irradiations aux électrons de 1 MeV et 1,5 MeV à 20 K ont été effectuées par Gilbert et al. / 98 / sur des alliages Cu_3Au ordonnés et désordonnés dans le but d'étudier la production et la migration des différents types de défauts qu'en principe on pourrait créer dans cet alliage. Ces auteurs

n'ont pu déceler aucune différence dans les stades de recuit des alliages ordonnés, pour les deux énergies choisies. D'autre part, le désordre induit par l'irradiation ne semble pas se produire. Par contre, une augmentation du degré d'ordre, aussi bien dans les alliages ordonnés que désordonnés, est observée après recuits à températures T > 300 K.

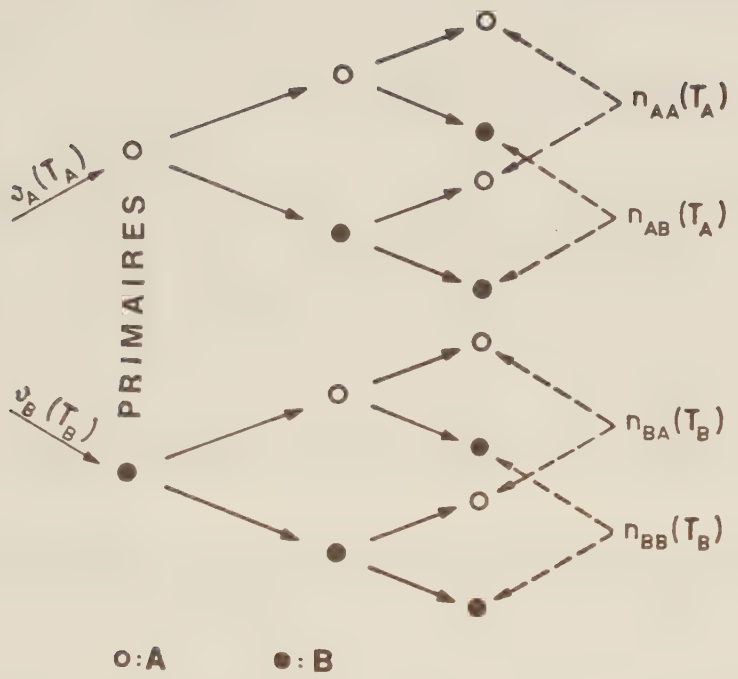
I.4.3 - Nombre d'atomes déplacés dans un solide diatomique irradié

Pour analyser la production des défauts sous irradiation dans des alliages binaires, on est amené à considérer les déplacements des deux types d'atomes constituant l'alliage. Les particules de haute énergie utilisées pour l'irradiation, soit les électrons, soit les neutrons rapides, vont produire des primaires de type A et de type B, chaque type de primaire présentant un spectre d'énergies dépendant de l'énergie de la particule incidente. A son tour un primaire d'énergie E, soit A ou B, pourra produire des déplacements secondaires des atomes A et B, selon le schéma présenté sur la figure 18; les diverses interactions interatomiques dépendent cette fois-ci, des deux seuils de déplacement E_d^A et E_d^B.

La section efficace de déplacement dans un matériau diatomique, dont la méthode de calcul sera discutée au § IV.1.2, nécessite l'estimation du nombre moyen de déplacements atomiques de type j, $n_{kj}(T)$, créés par un primaire k d'énergie T.

Le calcul analytique des fonctions $n_{kj}(T)$ pour un solide comportant plusieurs types d'atomes a été effectué récemment par Lesueur / 99 /. La méthode consiste à résoudre un système d'équations intégrales en $n_{kj}(T)$ avec les hypothèses suivantes :

a) Les collisions atomiques peuvent être individualisées. Alors, dans une collision $[k(T), j(T')]$ d'un primaire k d'énergie T avec un atome j au repos, l'énergie transférée T' est au plus



- Figure 18 -

Schéma des diverses collisions se produisant dans un matériau diatomique irradié.

égale à l'énergie maximale transmissible T_m donnée par :

$$T_m = \lambda_{kj} \; T$$

avec $\lambda_{kj} = 4 \; M_k \; M_j \; / \; (M_k + M_j)^2$; M_i représente la masse atomique de l'espèce i ; $0 < \lambda_{kj} = \lambda_{jk} < 1$.

b) Les collisions sont élastiques.

c) Le solide est supposé amorphe ; la structure cristallographique et, donc, les effets de focalisation et canalisation sont ignorés. La probabilité d'une collision $[k(T), j(T')]$ est alors proportionnelle à la concentration atomique de l'espèce j.

d) Le ralentissement électronique du primaire est négligé.

e) Les sections efficaces différentielles de collision utilisées sont de la forme : $T^{-p}(T')^{-(1+p)}$ où p ne dépend que de la nature du primaire et de la gamme d'énergies de celui-ci.

Ce calcul s'applique aux irradiations aux électrons, neutrons et ions lourds.

Dans le cas des irradiations produisant des primaires d'énergie élevée (quelques ordres de grandeur plus élevée que E_d), irradiations aux neutrons rapides par exemple, on peut utiliser la solution asymptotique de $n^{\infty}_{kj}(T)$ qui est simple à calculer et peut être écrite sous la forme :

$$n^{\infty}_{kj}(T) = C_j \; \chi_j \; (T/E^j_d) \quad \forall \; K$$

où C_j est la concentration et χ_j l'efficacité de déplacement des atomes j. A forte énergie le nombre d'atomes déplacés d'un type donné est donc proportionnel à l'énergie du primaire et indépendant de sa nature. Dans ce domaine des fortes énergies, l'hypothèse qui consiste à négliger le freinage électronique est la plus restrictive, et limite la validité de cette méthode de calcul aux primaires satisfaisant l'inégalité suivante,

d'après / 99 / :

$$T\ (KeV) << Z^2$$

Par contre, dans le domaine des basses énergies (1 à 100 fois l'énergie de seuil de déplacement), notamment dans le cas d'irradiations aux électrons de quelques MeV, l'expression asymptotique de $n_{kj}(E)$ ne peut pas être appliquée, le calcul complet des solutions étant nécessaire.

Au Chapitre IV, l'application de la méthode de Lesueur aux cas des irradiations aux électrons des alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu est présentée. La solution asymptotique est utilisée au Chapitre V pour l'interprétation des expériences aux neutrons rapides.

I.5 - But de ce travail

Dans le présent travail nous nous proposons d'examiner en premier lieu la production de défauts ponctuels dans les alliages Cu_3Au et CuAu, aspect qui est assez mal connu dans les alliages concentrés.

L'intérêt d'étudier les alliages or-cuivre tient à ce qu'ils sont bien connus du point de vue de la transformation ordre-désordre, et que l'on peut obtenir aisément des échantillons dont l'état d'ordre est bien caractérisé.

Peu de travaux ont été orientés vers l'étude de la production des paires de Frenkel dans Cu_3Au / 54, 98 / ; les effets d'irradiation dans l'alliage CuAu n'ont pas été examinés jusqu'à présent à basses températures.

Une description réaliste de la production de paires de Frenkel dans des alliages binaires nécessite la connaissance de deux paramètres : les seuils de déplacements des deux types d'atomes constituant l'alliage.

Nous avons alors entrepris la détermination des énergies de seuil de déplacement pour les alliages Cu_3Au et CuAu. Pour une telle étude nous avons effectué des expériences d'irradiation aux électrons à 20 K, température à laquelle les défauts ne sont pas mobiles pour la plupart des métaux. L'utilisation des électrons tient au fait que l'on dispose d'un faisceau incident dont l'énergie E_e est bien connue et qui peut être variée entre 0,4 et 2,5 MeV.

La différence des masses atomiques ($M_{Au} \simeq 3\ M_{Cu}$), qui permet en principe la séparation des deux seuils, rend ces alliages particulièrement intéressants pour une telle détermination. Séparer les deux seuils signifie trouver deux énergies électroniques minimales $E_e^A < E_e^B$ nécessaires pour déplacer chaque type d'atome . On peut avoir alors les situations suivantes :

$E_e < E_e^A$	pas de production de défauts
$E_e^A < E_e < E_e^B$	seuls les atomes A sont déplacés
$E_e^B < E_e$	aussi bien A que B sont déplacés

Par des mesures de la résistivité électrique en continu pendant les irradiations, nous nous proposons d'examiner l'évolution du taux de production de défauts $\frac{d(\Delta\rho)}{d\Phi}$ (Φ étant la dose d'électrons) en fonction de l'énergie E_e des électrons incidents, pour la gamme d'énergies 0,4 MeV $\leqslant E_e \leqslant$ 2,5 MeV. Par la suite, nous allons étudier la migration des défauts lors de recuits isochrones dans les différents régimes énoncés (en ayant préalablement déplacé soit un seul type, soit les deux types d'atomes).

Gilbert et al. / 98 / ont essayé de distinguer les différents types de défauts par irradiations aux électrons de 1,0 MeV et 1,5 MeV dans Cu_3Au ordonné (choix d'énergies suggéré par les

valeurs des énergies de seuil de déplacement des métaux purs Cu et Au). Cependant, les stades de restauration ont été trouvés identiques dans les deux cas : ceci indique la nécessité d'un examen systématique dans une gamme plus large d'énergies.

Pour l'analyse des courbes expérimentales $\frac{d(\Delta\rho)}{d\Phi} = f(E_e)$ nous allons utiliser un formalisme qui tient compte du fait que le matériau est diatomique. Le modèle de Lesueur / 99 / sera utilisé dans le calcul des sections efficaces de déplacement totales pour introduire la production des collisions mixtes (atomes A déplacés par des primaires de type B et vice-versa). Les énergies de seuils pour chaque espèce atomique E_d^A et E_d^B seront déterminées à partir de l'ajustement théorique des courbes expérimentales, de même que les résistivités spécifiques des défauts de Frenkel.

D'autre part, nous nous intéressons également à la création de défauts d'antistructure à basses températures. Pour celà, nous avons effectué à 20K des irradiations aux neutrons rapides, qui sont plus efficaces pour la production de désordre que celles aux électrons. La connaissance des énergies de seuil et des résistivités spécifiques de défauts, déterminées grâce aux irradiations aux électrons, nous permettra d'estimer la concentration de défauts d'antistructure créés par irradiation aux neutrons. L'analyse des courbes de production en fonction de la dose nous amènera à prédire l'état d'ordre à saturation pour les différents alliages examinés (Cu_3Au et CuAu ordonnés et désordonnés).

De même les stades de restauration de la résistivité électrique seront examinés et comparés à ceux qui ont été observés après irradiation aux électrons.

REFERENCES - CHAPITRE I

/ 1 / C.H. Johansson, J.O. Linde, Ann. Phys. 78, 439 (1925).
C.H. Johansson, J.O. Linde, Ann. Phys. 82, 452 (1927).

/ 2 / W.L. Bragg, E.J. Williams, Proc. Roy. Soc. A 145, 699 (1934).
W.L. Bragg, E.J. Williams, Proc. Roy. Soc. A 151, 540 (1935).

/ 3 / B.E. Warren,"X-Ray Diffraction," Addison-Wesley Publishing Co, p. 208 (1969).

/ 4 / A. Guinier,"Théorie et technique de la radiocristallographie", Dunod, Paris (1964).

/ 5 / M. Gantois, Thèse, Université de Nancy I (1966).

/ 6 / G.E. Poquette, D.E. Mikkola, Trans-AIME 245, 743 (1969).

/ 7 / P. Bardhan, J.B. Cohen, Acta Cryst. A32, 597 (1976).

/ 8 / L. Nordheim, Ann. Phys. Lpz. 9, 607 (1931).

/ 9 / T. Muto, Inst. Phys. Chem. Res. Sci. Papers, Tokyo, 30, 99 (1936).

/ 10 / M.C. Anquetil, J. de Phys. et le Radium, 23, 113 (1962).

/ 11 / P.L. Rossiter, B. Bykovec, Phil. Mag. B 38, 555 (1978).

/ 12 / P.L. Rossiter, J. Phys. F 9, 891 (1979).

/ 13 / P.L. Rossiter, P. Wells, J. Phys. C 4, 354 (1971).

/ 14 / A.C. Damask, J. Phys. Chem. Solids 1, 23 (1956).

/ 15 / S. Benci, G. Gasparrini, E. Germagnoli, Il Nuovo Cimento 31, 1165 (1969).

/ 16 / R.A. Dugdale, Phil. Mag. 47, 537 (1956).

/ 17 / J. Hillairet, "Défauts ponctuels dans les solides", Confolant 1977 (Les Editions de Physique), p. 417 (1978)

/ 18 / S. Benci, G. Gasparrini, J. Phys. Chem. Solids 27, 1035 (1966).

/ 19 / W. Schüle, A. Panzarasa, J. Phys. F, 10, 1375 (1980).

/ 20 / D. Gratias, M. Condat, C.R. Acad. Sc. Paris, 273C, 336 (1971).

/ 21 / P. Sigmund,"Radiation Damage Processes in Materials", Nato Advanced Study Institute Series, Series E, n° 8 (1975).

/ 22 / H. Bethe , W. Heitler, Proc. R. Soc. A 146, 83 (1934).

/ 23 / A. Sosin, Studies in Radiation Effects in Solids, 3, 153 (1969).

/ 24 / N.F. Mott, Proc. R. Soc. A 135, 429 (1932).

/ 25 / G.H. Kinchin, R.S. Pease, Reports on Progress in Physics, XVIII (1955).

/ 26 / A. Sosin, Phys. Rev. 126, 1698 (1962).

/ 27 / P.G. Lucasson, R.M. Walker, Phys. Rev. 127, 485 (1962).

/ 28 / J.W. Corbett, J.M. Demrey, M.D. Fiske, R.M. Walker, Phys. Rev. 108, 954 (1957).

/ 29 / J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, Phys. Rev. 120, 1229 (1960).

/ 30 / R.H. Silsbee, J. Appl. Phys. 28, 1246 (1957).

/ 31 / W. Bauer, A. Sosin, J. Appl. Phys. 35, 703 (1964).

/ 32 / K. Kamada, Y. Kazumata, S. Suda, Phys. Stat. Sol. 7, 231 (1964).

/ 33 / A. Sosin, K. Garr, Phys. Stat. Sol. 8, 481 (1965).

/ 34 / P. Jung, R.L. Chaplin, H.J. Fenzl, K. Reichett, P. Wombacher, Phys. Rev. B 8, 553 (1973).

/ 35 / W.E. King, K.L. Merkle, M. Meshii, Phys. Rev. B 23, 6319 (1981).

/ 36 / W.E. King, R. Benedek, Phys. Rev. B 23, 6335 (1981).

/ 37 / W.E. King, R. Benedek, J.L. Merkle, M. Meshii, Proc. of the Yamada Conference V on Point - Defects and Defect Interactions in Metals (Kyoto), University of Tokyo Press, p.789 (1982)

/ 38 / W. Bauer, A.I. Anderman, A. Sosin, Phys. Rev. 185, 870 (1969).

/ 39 / J.S.N. Hancock, Ph. D. Thesis, University of Reading, England (1974).

/ 40 / P.S. Gwozdz, J.S. Koehler, Phys. Rev. B 8, 3616 (1973).

/ 41 / P. Ehrhart, E. Segura, International Conference on the Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USERDA Conf. - 75 1006-P1, p. 295 (1975).

/ 42 / H. Wollenberger, "Vacancies and Interstitials in Metals" (Amsterdam, North-Holland) p.215(1970).

/ 43 / K. Urban, A. Seeger, Phil. Mag. 30, 1395 (1974).

/ 44 / G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 5, 683 (1964).

/ 45 / F. Dworschak, C. Lehmann, H. Schuster, H. Wollenberger, W. Wurm, Proc. of the Int. Conf. on Solid State Physics Research with Accelerators, BNL 50083 (C-52) (1967).

/ 46 / W. Schilling, P. Ehrhart, K. Sonnenberg, Int. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USERDA Conf.-75 1006-P1, p. 470 (1975).

/ 47 / W. Schilling, G. Burger, D. Isebeck, H. Wenzl, "Vacancies and Interstitials in Metals" (Amsterdam, North-Holland), p. 255 (1970).

/ 48 / A. Seeger, Phys. Stat. Sol. 38, 235 (1970).

/ 49 / P. Ehrhart, W. Schilling, Phys. Rev. B8, 2604 (1973).

/ 50 / P. Ehrhart, U. Schlagheck, J. Phys. F : Metal Phys. 4, 1574 et 1588 (1974).

/ 51 / P.H. Dederichs, Int. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USERDA, CONF-75 1006-P1, p. 187 (1975).

/ 52 / R.A. Johnson, J. Phys. F : 3, 295 (1975)

/ 53 / L.E. Rehn, K.H. Robrock, V. Spiric, Int. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USERDA, CONF-75 1006-P1, p. 234 (1975).

/ 54 / S. Takamura, S. Okuda, Rad. Effects 17, 151 (1973).

/ 55 / A. Sosin, H. Neely, Phys. Rev. 127, 1465 (1962).

/ 56 / F.Dworschak, R. Lennartz, H. Wollenberger, J. Phys. F : Metal Phys. 5, 400 (1975).

/ 57 / M.L. Swanson, L.M. Howe, A.F. Quenneville, Int. Conf. on Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USERDA, CONF-75 1006-P1, p. 316 (1975).

/ 58 / M.L. Swanson, A.F. Quenneville, F. Maury, Phys. Stat. Sol. (a) 27, 281 (1975).

/ 59 / P.M. Hansen, K. Anderko, "Constitution of the binary alloys" Mc Graw - Hill Book Company, New York (1958).

/ 60 / V. Johannson, J.D. Linde, Ann. Phys. Lpz, 25, 1 (1936)

/ 61 / F. Seitz, J.S. Koehler, Sol. State Phys. 2, p. 307 (1956).

/ 62 / J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, P.V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 33, 10 (1963).

/ 63 / J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 33, 14 (1963).

/ 64 / J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 36, 10 (1968).

/ 65 / L.A. Beavan, R.M. Scalan, D.N. Seidman, Acta Met. 19, 1339 (1971).

/ 66 / A. Dunlop, B.M. Pande, K. Böning, P. Rosner, H.E. Schaefer, J. Nucl. Mater., 108-109, 83 (1982).

/ 67 / M.T. Robinson, Phil. Mag. 12, 741 (1965) ; 17, 639 (1969).

/ 68 / P. Sigmund, Rad. Effects 1, 15 (1969).

/ 69 / A. Barbu, Thèse,Rapport CEA-R-4936 (1979).

/ 70 / R. Cauvin, Thèse,Rapport CEA-R-5105 (1981).

/ 71 / S. Siegel, Phys. Rev. 75, 1823 (1949).

/ 72 / E.M. Schulson, J. Nucl. Mater. 83, 239 (1979).

/ 73 / H.L. Glick, F.C. Brooks, W.F. Witzig, W.E. Johnson, Phys. Rev. 87, 1074 (1952).

/ 74 / J.A. Brinkman, C.E. Dixon, C.J. Meechan, Acta Met. 2, 38 (1954).

/ 75 / J.M. Penisson, A. Bourret, Microscopie Electronique à Haute Tension, Quatrième Conférence Internationale, Toulouse, p. 205 (1975).

/ 76 / J.P. Guillot, J.P. Rivière, M.F. Beaufort-Richard, J. Physique 44, 561 (1983).

/ 77 / R. Poerschke, H. Wollenberger, J. Nucl. Mater. 74, 48 (1978).

/ 78 / E. Balanzat, Thèse de l'I.N.P. Grenoble (1980).

/ 79 / G.J.C. Carpenter, E.M. Schulson, J. Nucl. Mater. 73, 180 (1978).

/ 80 / M.L. Jenkins, K.H. Katerbau, M. Wilkens, Phil. Mag. 34, 1141 (1979).

/ 81 / M.L. Jenkins, M. Wilkens, Phil. Mag. 34, 1155 (1979).

/ 82 / M.L. Jenkins, N.G. Norton, C.A. English, Phil. Mag. 40, 131 (1979).

/ 83 / C.A. English, M.L. Jenkins, J. Nucl. Mater. 96, 341 (1981).

/ 84 / F. Seitz, Disc. Faraday Soc. 5, 271 (1949).

/ 85 / F. Seitz, J.S. Koehler, Solid State Phys. 2, p. 360 (1956)

/ 86 / G.H. Kinchin, R.S. Pease, J. Nucl. Energy 1, 200 (1955).

/ 87 / M.A. Kirk, T.H. Blewitt, T.L. Scott, J. Nucl. Mater. 69-70, 780 (1978).

/ 88 / M.A. Kirk, T.H. Blewitt, Met. Trans. 9A, 1729 (1978).

/ 89 / K.Y. Liou, P. Wilkes, J. Nucl. Mater. 87, 317 (1979).

/ 90 / R. Zee, P. Wilkes, Phil. Mag. A 42, 463 (1980).

/ 91 / V.S. Polensk, Phys. Metal. Metallogr. 36, 188 (1973).

/ 92 / D. Becker, F. Dworschak, C. Lehmann, K.T. Rie, H. Schuster, H. Wollenberger, J. Wurm, Phys. Stat. Sol. 30, 219 (1968).

/ 93 / M.Z. Hameed, R.E. Smallman, M.H. Loretto, Phil. Mag. 46, 707 et 717 (1982).

/ 94 / J.P. Rivière, H. Zonon, J. Grilhe, Acta Met. 22, 929 (1974).

/ 95 / J.P. Rivière, Rad. Eff. 33, 21 (1977).

/ 96 / J.F. Dinhut, J.P. Rivière, Rad. Eff. 38, 33 (1978).

/ 97 / J.F. Dinhut, J.P. Rivière, J.C. Desoyer, J. Physique 41, 135 (1980).

/ 98 / J. Gilbert, H. Herman, A.C. Damask, Rad. Eff. 20, 37 (1973).

/ 99 / D. Lesueur, Phil. Mag. A 44, 905 (1981)

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1 - PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons ont été préparés par M. Dirand au Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique de l'Université de Nancy I. Les alliages ont été élaborés à partir d'or et de cuivre spectrographiquement purs à 99,999 % en poids, fournis par Johnson Matthey Chemical Ltd. La méthode de préparation et mise en forme des alliages peut être résumée comme suit / 1 / : les métaux sont mélangés dans les proportions désirées, puis dégazés à 600°C dans un tube de quartz. Le tube est ensuite scellé sous vide de 10^{-7} torr en vue de la fusion et des traitements d'homogénéisation des échantillons.

L'alliage est maintenu en fusion dans un four à mouffle à une température d'environ 1 200°C pendant 45 minutes, puis refroidi dans le four jusqu'à la température de 850°C. Il est soumis ensuite à un recuit d'homogénéisation à 850°C pendant 24 heures, suivi d'un refroidissement dans le four jusqu'à la température ambiante.

Afin de faciliter le laminage à froid, les lingots sont recuits sous vide secondaire à 650°C, puis trempés pour obtenir l'état désordonné. Entre les séquences de laminage, des recuits de recristallisation à 650°C sous atmosphère d'azote ont été

effectués. L'épaisseur finale des échantillons laminés est comprise entre 10 et 50 µm.

La perte de masse au cours des opérations de fusion et d'homogénéisation ne dépasse pas 1.10^{-3} en valeur relative.

A l'aide des clichés de diffraction de rayons X effectués sur les alliages désordonnés avant laminage, nous avons pu constater leur bonne homogénéité en concentration ; cette homogénéité a été aussi vérifiée par des examens de microsonde électronique.

Au cours du présent travail nous avons examiné des échantillons de compositions Cu_3Au et CuAu appartenant à deux lots différents : l'un laminé jusqu'à une épaisseur de 10 µm a été employé pour les expériences d'irradiation aux neutrons rapides (lot I) ; l'autre, d'épaisseur approximative 50 µm a servi aux expériences d'irradiation aux électrons (lot II).

Les concentrations atomiques ont été estimées à partir des valeurs mesurées des paramètres cristallins des phases désordonnées, comme il est résumé sur le Tableau I.

TABLEAU I

	Epaisseur	Composition	a_{des} (Å)	Composition	a_{des} (Å)
Lot I	10 µm	$Cu_{0,755}Au_{0,245}$	3,750(1)	$Cu_{0,51}Au_{0,49}$	3,870 (1)
Lot II	≅ 50 µm	$Cu_{0,750}Au_{0,250}$	3,753(1)		

Une analyse chimique des impuretés a été effectuée par spectrographie sur les alliages du lot I. Les principales impuretés présentes en ppm du poids sont indiquées sur le Tableau II.

TABLEAU II

Impureté	Ag	Cd	Co	Cr	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V
ppm en poids	25	<5	<5	10	350	5	5	<5	<5	55	<5	<15	<5

II.2 - TRAITEMENTS THERMIQUES

Après laminage, les échantillons découpés en forme de rubans sont recuits à 800°C sous atmosphère d'hélium purifié (P_{He} = 1 bar) pendant 24 heures, afin d'éliminer les contraintes mécaniques.

a) Alliages destinés aux irradiations aux électrons (lot II)

Les recuits de mise en ordre sur ces alliages ont été effectués de la façon suivante : après homogénéisation à 800°C, les échantillons sont recuits sous vide de 1.10^{-7} torr à 370°C pendant 30 heures, ensuite à 320°C pendant 72 heures et puis refroidis dans le four jusqu'à la température ambiante. Les paramètres d'ordre à longue distance S(*) sont estimés à partir des courbes déterminées par Poquette et Mikkola / 2 / pour Cu_3Au et par Gantois / 3 / pour Cu_3Au et CuAu, qui donnent la variation de S en fonction de la durée et de la température des recuits (voir figures 3 et 4b). D'après nos conditions de recuits, nous avons estimé des valeurs de S=0,90 et S=0,93 pour Cu_3Au et CuAu

(*) La morphologie des échantillons laminés ne permet pas la mesure précise du paramètre S par comparaison des intensités d'une raie de surstructure et d'une raie du réseau de base.

respectivement. Les tailles des domaines ordonnés déduites pour Cu_3Au des courbes de Poquette et de Mikkola (voir figure 4 a) sont de l'ordre de 700 Å ; pour nos conditions de recuits, cet ordre de grandeur est vérifié par la mesure des largeurs intégrales des raies de surstructure (100) et (110), corrigées de la largeur instrumentale.

Remarque : L'alliage Cu_3Au désordonné étudié pour la détermination des énergies de seuil de déplacement (voir § III.2.2) provenait du lot I.

b) Alliages destinés aux irradiations aux neutrons rapides (lot I)

Ces échantillons ont été recuits par effet Joule vers 800°C pendant 20 heures sous vide de 10^{-7} torr. Les phases désordonnées sont obtenues par simple coupure du courant électrique. Les phases ordonnées sont préparées à partir d'échantillons préalablement désordonnés, portés ensuite pendant 16 heures à 360 ± 5°C pour Cu_3Au et à 350 ± 5°C pour CuAu, sous vide de 10^{-6} torr, puis refroidis lentement. Les diagrammes de rayons X obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips ont montré que les traitements thermiques conduisent bien aux phases désordonnées et ordonnées décrites au Chapitre I.

Les paramètres d'ordre à longue distance des échantillons ordonnés estimés à partir de / 2 / et / 3 / sont supérieurs à S = 0,80 - 0,85 et S = 0,90 pour Cu_3Au et CuAu respectivement.

La taille moyenne des domaines ordonnés déduite pour Cu_3Au à partir des courbes de Poquette et Mikkola (voir figure 4 a) est de l'ordre de 250-300 Å ; elle a été vérifiée par nos mesures de largeur intégrale des raies de surstructure comme précédemment.

* *
*

Les résistivités électriques de ces échantillons ont été mesurées à 20 et 300 K avant irradiation ; les valeurs sont reportées sur le tableau III ci-après, où elles sont comparées à celles de la littérature / 4, 7, 8, 9 /.

Les valeurs de la littérature présentent une certaine dispersion dans le cas des alliages ordonnés , ce qui est dû à la difficulté d'obtenir un paramètre d'ordre à grande distance S supérieur à 0,9 (voir figure 4 b), et aussi à ce qu'on peut obtenir différentes tailles moyennes de domaines d'antiphase à S donné.

La résistivité de phonons $\rho_{phonons} = \rho(300\ K) - \rho(20\ K)$ vaut 3 μΩ-cm pour Cu_3Au et CuAu ordonnés, et 2 μΩ-cm pour les alliages désordonnés (1,7 et 2,2 μΩ-cm pour Cu et Au purs respectivement) ; cette différence n'est pas bien comprise ; l'augmentation de $\rho_{phonons}$ dans les alliages ordonnés a été attribuée par certains auteurs / 7 / à l'introduction, par les déformations associées aux parois antiphase, de termes anharmoniques et de résonances à basses fréquences dans les spectres de phonons.

Le tableau III montre, qu'à l'exception du cas des échantillons Ia destinés aux irradiations aux neutrons rapides, les valeurs mesurées pour nos échantillons sont en bon accord avec celles de la littérature (à condition d'accepter un paramètre d'ordre à longue distance $S \simeq 0,9$ pour Cu_3Au, compatible avec nos conditions de recuit, voir ci-dessus).

Les échantillons Ia présentent des valeurs de résistivité (et en particulier de $\rho_{phonons}$) supérieures à celles de la littérature. Il s'agit certainement d'une erreur sur le facteur de forme, due à la difficulté de mesurer l'épaisseur ($\sim$ 10 μm) des échantillons laminés, et éventuellement à des microfissures induites par le laminage. En effet, si l'on modifie le facteur de forme de façon à retrouver les valeurs ρ (300 K) de la littérature, on retrouve des valeurs de $\rho_{phonons}$ correctes (voir tableau IX du § V.1.1).

TABLEAU III

Alliages / ρ(μΩ.cm)		Cu_3Au		CuAu	
		ord.	des.	ord.	des.
lot I a	ρ (300)K	6,80	13,40	8,40	18,50
	ρ (20)K	2,60	11,00	1,90	15,30
lot I b	ρ (20)K		7,90		11,44
lot II a	ρ (300)K	5,80	-----	4,00	-----
	ρ (20)K	2,17	-----	1,17	-----
lot II b	ρ (300)K	5,32	-----	3,81	-----
	ρ (20)K	1,93	-----	1,05	-----
Littérature / 4, 7, 8, 9 /	ρ (300)K	3,9(S=1) ≃ 5,5(S=0,9)	11,2	3,7 à 4,0	14,1 à 14,3
	ρ (20)K	0,7(S=1) ≃ 2,4(S=0,9)	9,2	0,8 à 1,0	11,8 à 12,0

Les valeurs présentées pour le lot Ia correspondent à celles des échantillons utilisés dans les irradiations aux neutrons rapides (cf. chapitre V) ; le lot Ib correspond à deux échantillons désordonnés, irradiés aux électrons de 2,4 MeV, dont les courbes de recuit sont présentées dans le § III.3.2, et, dans le cas de Cu_3Au, dont on a mesuré aussi les courbes de production $\sigma_d(E)$ (cf. § III.2.2). Le lot IIa correspond aux échantillons ordonnés utilisés pour les déterminations d'énergies de seuil de déplacement (§ III.2.1). Enfin, le lot IIb correspond aux échantillons ordonnés utilisés pour les expériences de recuit après irradiation aux électrons (§ III.3.1)

II.3 - MESURES DE RÉSISTIVITÉ ELECTRIQUE

La résistivité électrique, parce que très sensible à la création et migration de défauts, est la propriété physique que nous avons examiné au cours de nos expériences d'irradiation.

Nous avons utilisé des échantillons en forme de rubans de dimensions (1 cm x 0,1 cm x 50 µm) pour les irradiations aux électrons, (4 cm x 0,1 cm x 10 µm) dans le cas des irradiations aux neutrons rapides.

La résistivité a été mesurée suivant la méthode potentiométrique à 4 points.

Les contacts électriques ont été réalisés avec des fils de platine (Ø≃50 µm) soudés par points aux échantillons et qui sont ensuite reliés aux fils de mesure du support. La figure 19 montre un schéma du support (en aluminium oxydé anodiquement) utilisé pour les irradiations aux électrons. Un montage semblable, mais avec quatre échantillons, est employé pour les expériences d'irradiations aux neutrons rapides. Dans les deux cas le support est fixé à l'extrémité d'un long tube capillaire servant de passage aux fils de mesure, permettant ainsi de placer les échantillons dans les systèmes cryogéniques décrits plus loin.

Les mesures de résistivité électrique ont été effectuées en courant continu. Le circuit était alimenté par une source de courant continu stabilisée (courant de mesure 50 mA, $\Delta I / I = 10^{-5}$), celui-ci étant mesuré à travers une résistance étalon. Les tensions étaient mesurées par des voltmètres numériques avec une précision de 0,1 µV.

La précision sur les variations relatives de la résistivité est très bonne ($\Delta\rho \sim 1.10^{-10}$ Ω.cm) car elle ne dépend que

de la précision des appareils de mesure. Il n'en est pas ainsi pour les valeurs absolues de résistivité : les échantillons étant assez minces, la précision sur leurs dimensions est faible ; dans le cas des échantillons du lot II (e ≅ 50 µm), ceci introduit une erreur systématique de l'ordre de ± 5 à ± 7 % sur les valeurs absolues de résistivité ; nous avons vu ci-dessus que l'erreur était beaucoup plus élevée dans le cas des échantillons du lot I (cf. § II.2).

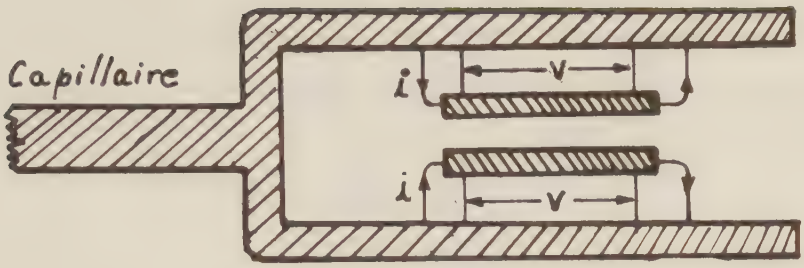
II.4 - DISPOSITIFS D'IRRADIATION

Les expériences d'irradiation, aussi bien aux électrons qu'aux neutrons rapides, ont été effectuées à 20,5 K, car il est important d'étudier la production des défauts à des températures suffisamment basses pour que ces défauts ne soient pas mobiles et caractériser par la suite leur migration thermique.

II.4.1 - Irradiation aux électrons

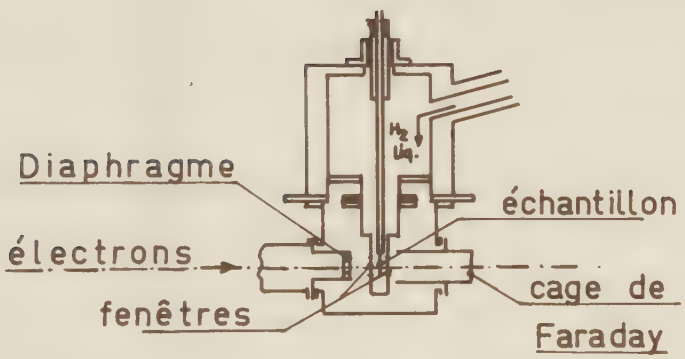
Les échantillons ont été irradiés dans l'accélérateur Van de Graaff installé dans notre laboratoire à Fontenay-aux-Roses. C'est un accélérateur horizontal dont les performances maximales sont 2,5 MeV et 250 µA. L'énergie nominale des électrons peut être modifiée de manière continue entre 500 KeV et 2,5 MeV. Le système cryogénique VINKAC / 5 / consistant en un cryostat à hydrogène liquide alimenté par un cryogénérateur qui liquéfie l'hydrogène en circuit fermé, est couplé à l'accélérateur.

Un schéma du cryostat d'irradiation est représenté sur la figure 20. L'échantillon baigne dans l'hydrogène liquide. Les électrons qui circulent dans le vide de l'accélérateur traversent une fenêtre en acier de 25 µm d'épaisseur et une couche d'hydrogène liquide avant d'atteindre l'échantillon. Ils sont ensuite recueillis dans une cage de Faraday qui permet de mesurer le flux d'électrons instantané et integré. La précision sur la mesure de la dose intégrée est estimée de l'ordre de 10%; ceci produit une dispersion du même ordre sur les valeurs de $d(\Delta\rho)/d\phi$ correspondants à des expériences différentes.



- Figure 19 -

Schéma du montage des échantillons pour la mesure de résistivité pendant les irradiations aux électrons.



- Figure 20 -

Cryostat d'irradiation aux électrons.

L'irradiation a lieu dans l'hydrogène liquide à une température constante de 20,7 ± 0,2 K. L'évolution de la résistivité électrique des échantillons est mesurée in situ, pendant toute l'irradiation, à l'aide d'une chaîne de mesure commandée par un calculateur HP 9815. Chacune des valeurs de la résistance électrique mesurée à 20,5 K est la moyenne de vingt lectures effectuées en inversant le sens du courant de mesure.

Dans la partie supérieure du cryostat, au-dessus du bain cryogénique, on dispose d'un four qui permet de faire des recuits dans la gamme de températures comprises entre 20 K et 400 K, sans avoir à sortir l'échantillon du cryostat. La température est mesurée à l'aide de thermocouples cuivre-constantan placés sur le support des échantillons et dans le four lui-même.

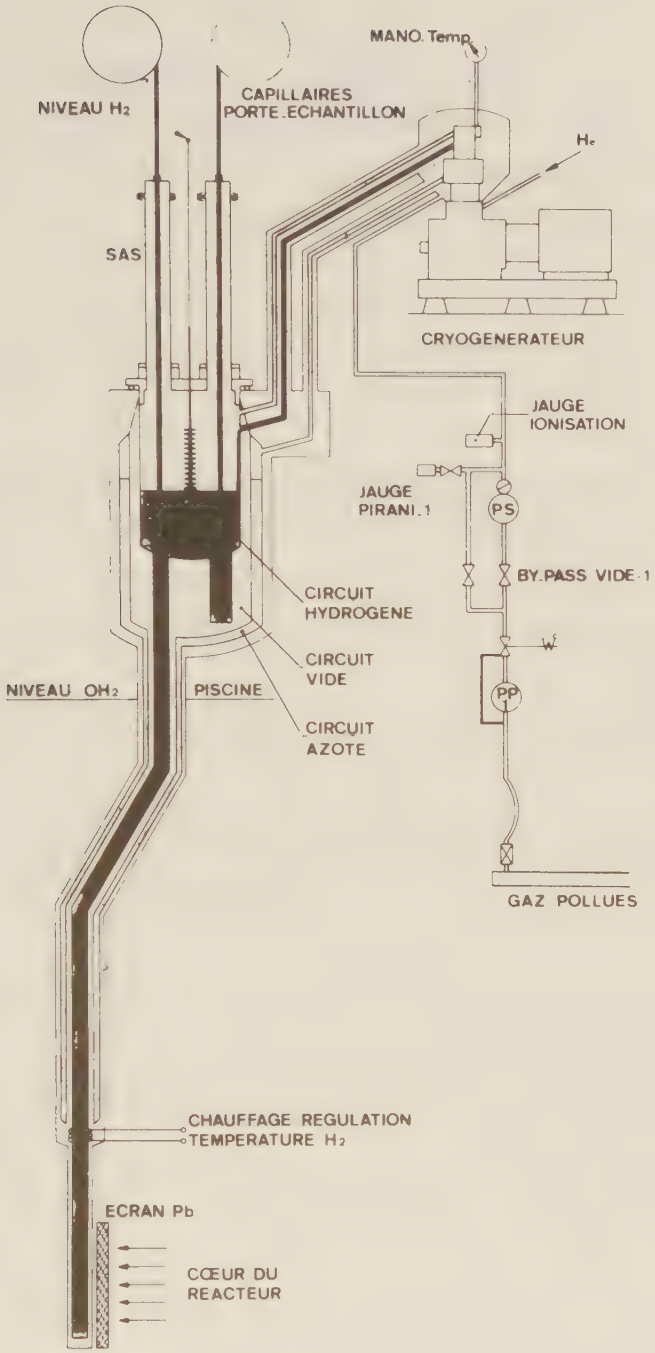
Nous avons réalisé deux types d'expériences d'irradiation aux électrons sur les alliages Cu_3Au et CuAu (elles seront examinées en détail dans les Chapitres III et IV) :

a) Dans le but de déterminer les énergies de seuils de déplacement pour chaque espèce atomique, nous avons étudié la vitesse de production de défauts en fonction de l'énergie des électrons incidents pour des énergies nominales comprises entre 0,55 et 2,6 MeV.

b) D'autre part, nous avons étudié la restauration isochrone de la résistivité entre 20 et 400 K, après irradiation avec des électrons, soit de faible (0,8 MeV), soit de forte énergie nominale (2,5 MeV). Les recuits isochrones ont été effectués tous les 5 K, pendant 10 minutes ; la résistivité était toujours mesurée à 20,5 K.

II.4.2 - Irradiation aux neutrons rapides

Les irradiations aux neutrons rapides ont été réalisées dans le système cryogénique VINKA (figure 21) / 6 / installé sur



- Figure 21 -

Système cryogénique d'irradiation VINKA installé sur la piscine du réacteur TRITON du CEN-FAR.

la piscine du réacteur TRITON de Fontenay-aux-Roses. Ce système cryogénique est identique dans son principe à celui utilisé au cours des irradiations aux électrons. L'irradiation a également lieu dans l'hydrogène liquide. La position du système d'irradiation VINKA peut être modifiée par rapport au coeur du réacteur, permettant ainsi de choisir un flux instantané de neutrons rapides (n.r., définis comme ceux d'énergies > 1 MeV) entre 1.10^{10} n.r./cm^2.s et 3.10^{12} n.r./cm^2.s selon l'expérience envisagée. Le flux est mesuré par un collectron, préalablement étalonné par des mesures d'activation sur des détecteurs de Ni, Al et In.

Les mesures de résistivité électrique se font de la façon décrite précédemment (cf. § II.3 et II.4.1). Un four placé dans la partie supérieure de la boucle permet de réaliser des recuits isochrones in situ.

Les expériences d'irradiation aux neutrons rapides ont été effectuées sur des alliages Cu_3Au et CuAu, à l'état ordonné et désordonné. Le comportement sous irradiation et la restauration de la résistivité pendant les recuits isochrones après l'irradiation en fonction de l'état d'ordre des alliages font l'objet du Chapitre V.

Les irradiations ont été réalisées à une température régulée de 21,5 ± 0,2 K, correspondant à une pression d'hydrogène de 1,4 bar pour nos conditions d'irradiation ; le flux instantané était de 3.10^{12}n.r./cm^2.s, et la dose totale atteinte dans nos expériences d'environ 1.10^{18}n.r./cm^2. Après l'irradiation, des recuits isochrones de 10 minutes ont été effectués entre 25 K et 370 K, tous les 12 K environ, la résistance électrique résiduelle étant toujours mesurée à 21,5 K.

REFERENCES - CHAPITRE II

/ 1 / M. Dirand, L. Rimlinger, J. Hertz, Mem. Scient. Rev. Métallurg. LXIX, n° 12, 903 (1972).

/ 2 / G.E. Poquette et D.E. Mikkola, Trans. AIME 245, 743 (1969).

/ 3 / M. Gantois, Thèse,Université de Nancy I (1966).

/ 4 / M.C. Anquetil, J. de Phys. et le Radium 23, 113 (1962).

/ 5 / J. Dural,Thèse d'Université,Université de Poitiers (1980).

/ 6 / R.R. Conte, J. Dural, Revue Phys. Appl. 2, 1 (1967)

/ 7 / P.L. Rossiter, B. Bykovec, Phil. Mag. B 38, 555 (1978).

/ 8 / M. Hirabayashi, Y. Muto, Acta Met. 9, 497 (1961)

/ 9 / V. Johannson, J.O. Linde, Ann. Physik Lpz 25, 1 (1936)

CHAPITRE III

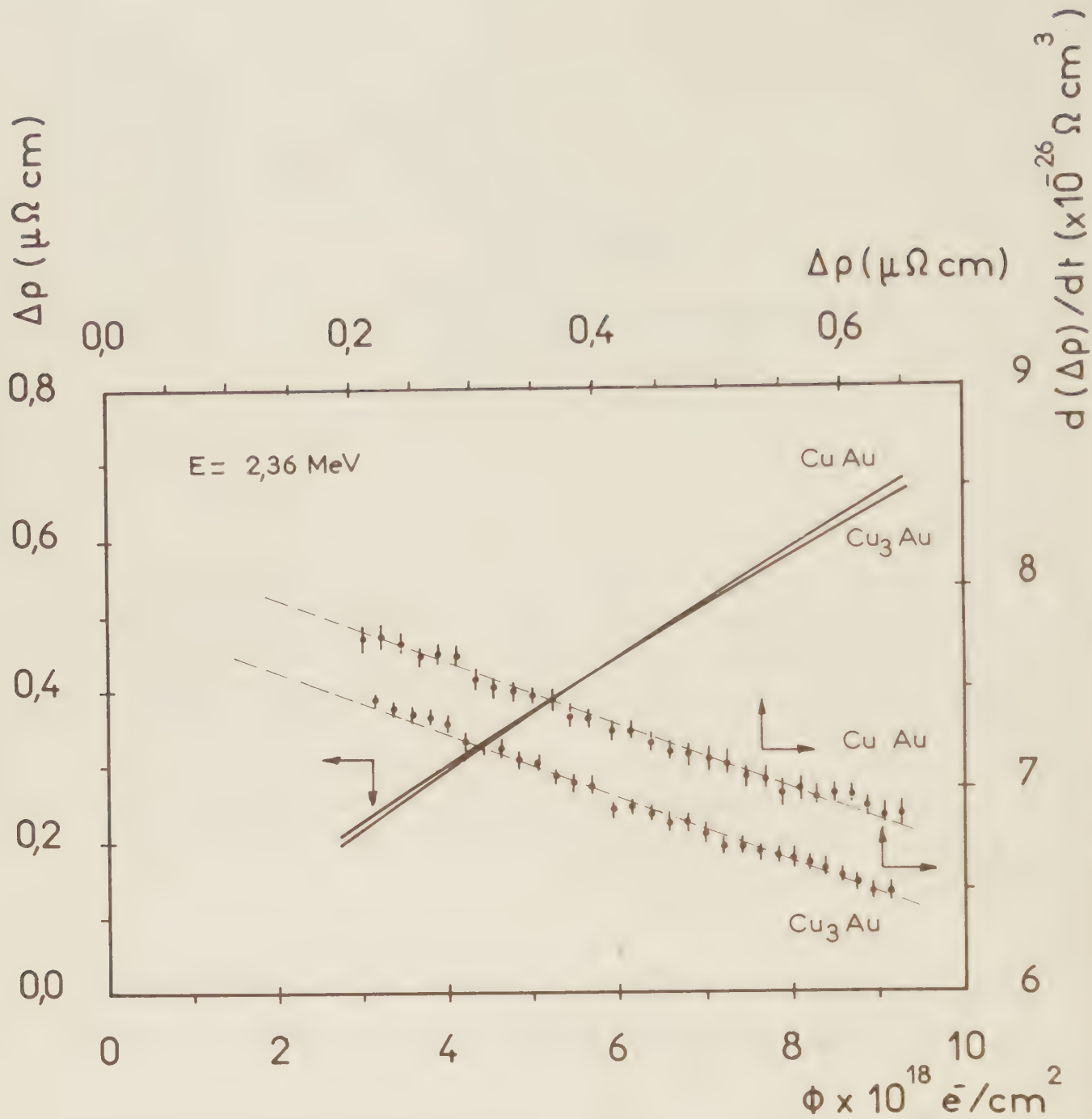
IRRADIATIONS AUX ELECTRONS : RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre nous présentons les résultats des expériences d'irradiation aux électrons à 20 K effectuées sur des alliages ordonnés et désordonnés de compositions Cu_3Au et CuAu. Nous avons examiné plusieurs aspects des défauts créés par l'irradiation : l'influence de la dose sur les courbes de production, la vitesse de production de défauts en fonction de l'énergie des électrons utilisés, la migration thermiquement activée des défauts lors des recuits isochrones réalisés après l'irradiation.

III.1 - COURBES DE PRODUCTION DE DÉFAUTS DES ALLIAGES ORDONNÉS Cu_3Au ET CuAu SOUS IRRADIATION AUX ÉLECTRONS DE 2,36 MeV

Nous avons examiné le comportement de la résistivité électrique des alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu en fonction de la dose d'irradiation Φ, l'expérience étant effectuée à 20 K avec des électrons d'énergie nominale égale à 2,5 MeV (valeur corrigée de l'énergie : 2,36 MeV, cf. § III.2.1) ; la dose totale atteinte était d'environ 1.10^{19} e/cm^2.

La figure 22 regroupe les courbes de production $\Delta\rho = f(\Phi)$ mesurées pendant l'irradiation et les courbes de



- Figure 22 -

Irradiation aux électrons de 2,36 MeV à 20 K. Courbes de production $\Delta\rho = f(\phi)$ et de vitesse de production de défauts $d(\Delta\rho)/d\phi = g(\Delta\rho)$ des alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu.

vitesses de production $d(\Delta\rho)/d\phi = g(\Delta\rho)$, pour les deux alliages étudiés . Des problèmes expérimentaux nous ont empêché d'examiner les débuts des courbes : il est probable qu'au début de l'irradiation $g(\Delta\rho)$ suit un régime différent de celui montré sur la figure 22, comme il a été observé sur les courbes de vitesse de production de défauts sous irradiation aux neutrons (voir § V.1.2)

Les courbes de vitesse d'accroissement de la résistivité $g(\Delta\rho)$ ont, en première approximation, une dépendence linéaire avec $\Delta\rho$ pour des valeurs comprises entre $0,2 < \Delta\rho < 0,6$ μΩ.cm :

$$d(\Delta\rho)/d\phi = (d(\Delta\rho)/d\phi)_{\phi=0}(1 - B\,\Delta\rho) \qquad (16)$$

avec $B = 0,225$ $(\mu\Omega.cm)^{-1}$ pour les deux alliages étudiés Cu_3Au et CuAu ordonnés.

Nous montrerons plus loin (§ IV.2.3) que la contribution des défauts d'antistructure créés aux courbes de production est faible, $\lesssim 10\%$. D'autre part, la baisse de taux de production $-\sigma_r C$ due aux recombinaisons induites par l'irradiation (cf. § I.3.2) est un ordre de grandeur inférieure à celle due aux recombinaisons spontanées pour le cas du cuivre pur / 8 /. Par conséquent, la diminution de la vitesse de production de défauts $\dot{\rho}$ ($\dot{\rho} = d(\Delta\rho)/dt = d(\Delta\rho)/d\phi \times$ flux instantané $d\phi/dt$) est due en première approximation à la recombinaison spontanée des lacunes et interstitiels, et on peut en déduire le volume de recombinaison α_r associé aux défauts. Le modèle statistique proposé par Lück et Sizmann / 1 / pour les métaux prévoit alors (cf. § I.3.2):

$$\rho = \frac{d}{dt}(\Delta\rho) = J_o\,\rho_F\,(1 - \frac{2\,\alpha_r}{\rho_F}\,\Delta\rho) \qquad (14)$$

ou J_o est le taux instantané de production initial et ρ_F la résistivité moyenne de paires de Frenkel.

Nous avons déduit $\alpha_r \sim 90$ volumes atomiques (moyens) pour Cu_3Au ordonné, en utilisant la valeur de résistivité des paires de Frenkel $\rho_F \simeq 8$ μΩ.cm/% at estimée au § IV.2.2. (A titre de comparaison, $\alpha_r \sim 150$ volumes atomiques pour Cu et Au purs irradiés aux électrons / 9 /).

Les valeurs de α_r et B sont en principe indépendantes de l'énergie des électrons utilisés pour l'irradiation.

III.2 - VITESSE DE PRODUCTION DES DÉFAUTS EN FONCTION DE L'ÉNERGIE DES ÉLECTRONS INCIDENTS

III.2.1 - Alliages ordonnés

Nous avons entrepris la détermination des énergies de seuil de déplacement des deux types d'atomes (or et cuivre) pour les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu, à partir des mesures de vitesse de production de défauts en fonction de l'énergie des électrons incidents.

Les expériences ont consisté à mesurer l'accroissement de résistivité électrique $\Delta\rho$ des alliages mentionnés en fonction de la dose d'irradiation ϕ.

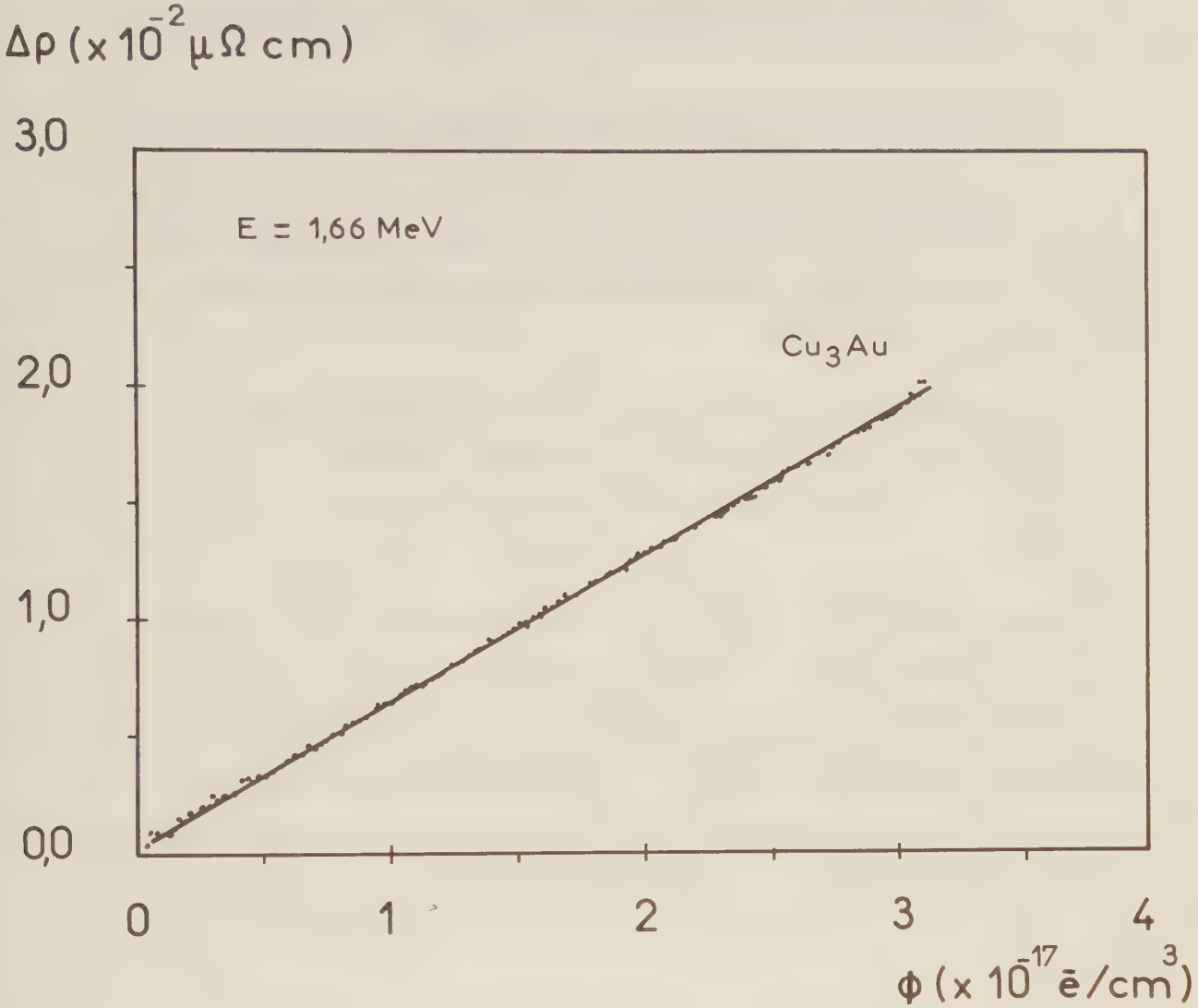
L'équipement expérimental a été décrit au Chapitre II.

Chaque irradiation a été effectuée à la température de 20,7 ($\pm$ 0,2) K avec des électrons d'énergie nominale E_n constante, comprise dans la gamme $0,55 < E_n < 2,60$ MeV, et une dose atteinte de l'ordre de 1.10^{18} e/cm^2 pour une irradiation à $E_n < 1$ MeV, et de $\sim 1.10^{17}$ e/cm^2 pour $E_n > 1$ MeV. Les différentes irradiations ont été effectuées à énergie croissante sur les mêmes échantillons, la dose cumulée pour chacun d'eux étant donc d'environ 10^{19} e/cm^2.

Pour chaque énergie électronique employée et chaque échantillon examiné, la courbe $\Delta\rho(\phi)$ a été trouvée pratiquement linéaire*, permettant de déterminer, par ajustement aux moindres carrés, une vitesse d'accroissement de résistivité $d(\Delta\rho)/d\Phi = f(E_n)$ (voir figure 23).

---

* En fait, nous avons vu au § III.1 que les courbes $\Delta\rho = f(\phi)$ présentent une légère courbure négative : mais celle-ci n'est apparente que pour des doses intégrées beaucoup plus élevées, de l'ordre de 10^{19} e/cm^2 ; il faudra malgré tout en tenir compte pour corriger les données expérimentales (voir plus loin, correction c).



- Figure 23 -

Irradiation aux électrons de 1,66 MeV : accroissement de la résistivité électrique de l'alliage ordonné Cu_3Au en fonction de la dose intégrée.

Trois types de corrections ont ensuite été effectuées sur les valeurs de $d(\Delta\rho)/d\Phi = f(E_n)$ mesurées expérimentalement :

a) Correction de pertes d'énergie du faisceau d'électrons

L'énergie nominale du faisceau d'électrons doit être corrigée des pertes par absorption dans les différents matériaux traversés avant d'atteindre l'échantillon, et dans l'échantillon lui-même.

En première approximation nous pouvons exprimer l'énergie corrigée moyenne du faisceau, $\bar{E}$, comme :

$$\bar{E} = E_n - (\Delta E)_{av}$$

où E_n est l'énergie nominale des électrons dans le canon de l'accélérateur avant de pénétrer dans le cryostat ; $(\Delta E)_{av}$ est la somme des pertes dans les différents milieux parcourus par les électrons. Pour nos conditions expérimentales il y a trois contributions à $(\Delta E)_{av}$: les pertes dans la fenêtre du cryostat d'acier inoxydable de 25 µm d'épaisseur, dans le bain d'hydrogène liquide (2,5 mm) et dans la moitié de l'épaisseur de l'échantillon. Ces contributions ont été estimées / 2 / à environ :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{inox} \cong 1{,}1 \text{ MeV/mm} \qquad (\Delta E \simeq 28 \text{ KeV})$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{H_2 \text{ liq.}} \cong 0{,}028 \text{ MeV/mm} \qquad (\Delta E \simeq 70 \text{ KeV})$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{Cu_3Au} \cong 1{,}5 \text{ MeV/mm} \qquad (\Delta E \simeq 37 \text{ KeV})$$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{CuAu} \cong 1{,}8 \text{ MeV/mm} \qquad (\Delta E \simeq 45 \text{ KeV})$$

La correction totale est de l'ordre de 140 KeV pour toute la gamme d'énergies étudiées.

b) Correction de longueur de parcours des électrons diffusés

Les valeurs expérimentales de $d(\Delta\rho)/d\phi$ ont été corrigées pour des effets de diffusion multiple des électrons, qui font que le parcours moyen des électrons dans le matériau est plus grand que l'épaisseur de l'échantillon. Ce fait se traduit par une augmentation de la probabilité de production des défauts.

Cette correction a été effectuée d'après la méthode de Sherman / 3 /, dont les détails de calcul sont exposés dans l'Annexe A.I, et peut s'écrire de la façon suivante :

$$\left(\frac{d(\Delta\rho)}{d\phi}\right)_{\text{mesurée}} = (1 + Kt/\cos\theta_o)\left(\frac{d(\Delta\rho)}{d\phi}\right)_{\text{corrigée}}$$

où K est une fonction de l'énergie des électrons ; nous avons utilisé la valeur moyenne de K correspondant à l'énergie du faisceau pour une pénétration égale à la moitié de l'épaisseur de l'échantillon ; t est l'épaisseur de l'échantillon ; θ_o tient compte de l'incidence non-normale du faisceau : l'arrangement expérimental que nous avons utilisé donne une valeur de $\cos\theta_o \cong 1$.

Pour les échantillons du lot II ($t \simeq 50\mu m$), cette correction produit une diminution des valeurs de $(d(\Delta\rho)/d\phi)$ mesurées de l'ordre de 10% pour les hautes énergies ($E > 1,5$ MeV), mais beaucoup plus élevée à basses énergies ($\cong 50\%$ pour $E = 0,5$ MeV) (voir Annexe I et figure 50), ce qui introduit une incertitude sur la détermination de l'énergie de seuil minimale E_{dmin} (voir § III.2.3.). Néanmoins, en valeur absolue cette correction ne modifie pas sensiblement le comportement global des courbes $d(\Delta\rho)/d\phi = f(E)$ (voir figure 24).

c) Correction de courbure des courbes de production $\Delta\rho(\phi)$

La vitesse de production $d(\Delta\rho)/d\phi = g(\Delta\rho)$ en fonction de $\Delta\rho$, pour une énergie constante et une dose d'irradiation relativement élevée, présente une dépendance linéaire décroissante (voir figure 22, § III.1). Cela signifie que la vitesse d'endommagement mesurée après des irradiations successives est inférieure à la valeur qu'elle aurait en début d'irradiation. Les courbes $d(\Delta\rho)/d\phi = f(E)$ ont été corrigées à partir de l'expression (16) du § III.1 , en extrapolant la valeur $\dot{\rho}\ (\Delta\rho)$ mesurée ($\Delta\rho$ étant l'accroissement de résistivité accumulé lors des précédentes irradiations) à celle de $\dot{\rho}\ (\Delta\rho = 0)$. Cette correction augmente les valeurs de $d(\Delta\rho)/d\phi$ de l'ordre de 7 à 8% pour les dernières irradiations effectuées, correspondant aux énergies au-delà de 1,5 MeV.

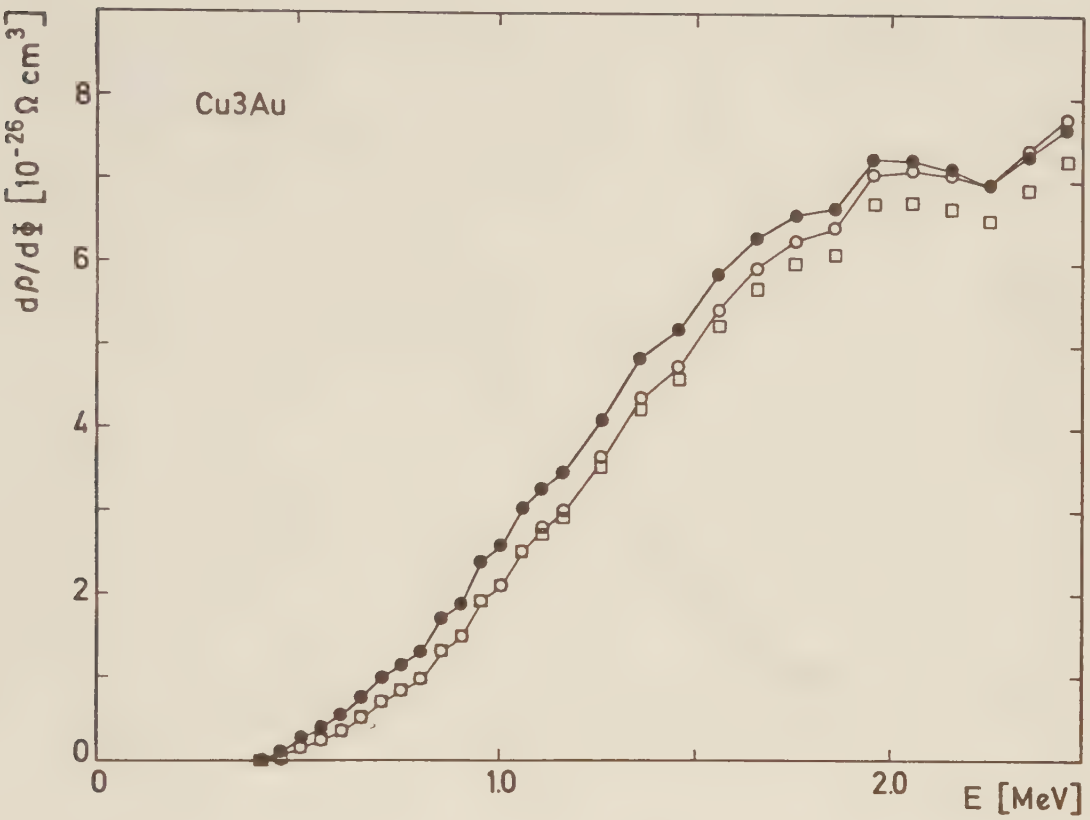
*

* *

Les figures 24 et 25 montrent les valeurs expérimentales de $d(\Delta\rho)/d\phi$ en fonction de l'énergie corrigée $\bar{E}$ des électrons incidents, obtenues pour les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu respectivement.

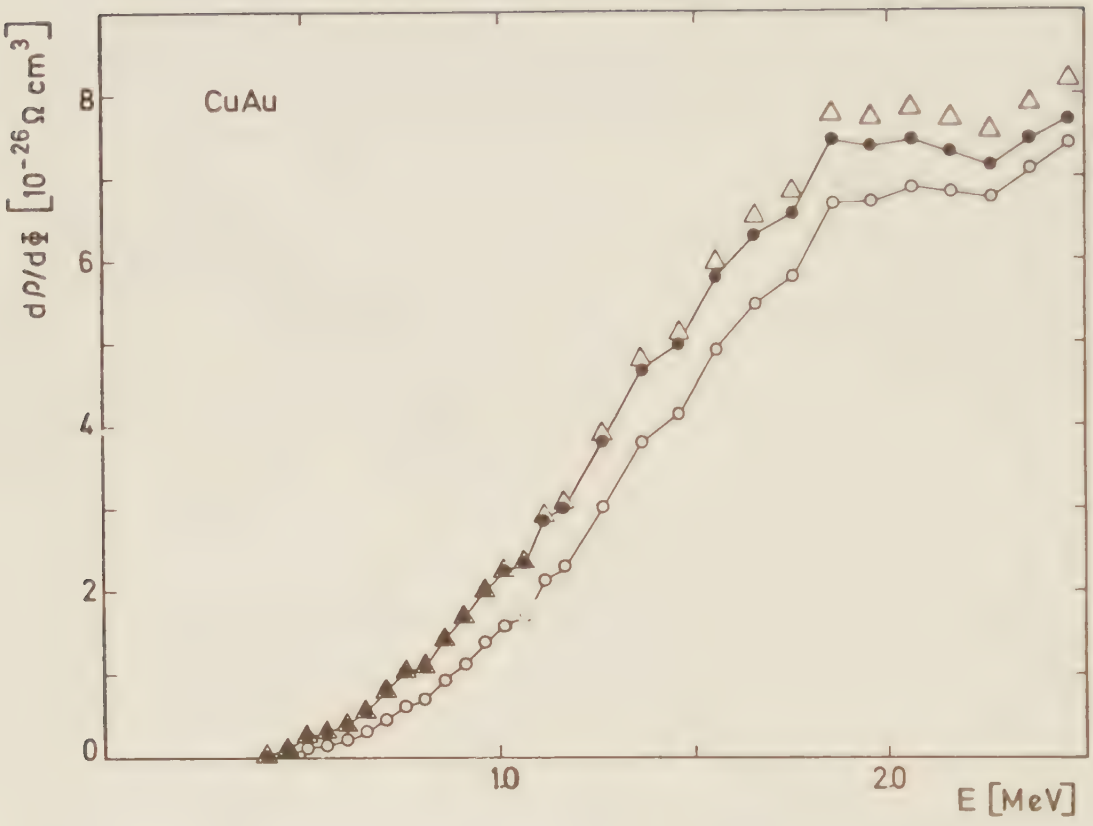
Les deux courbes sont très semblables ; il existe un seuil apparent aux environs de $\bar{E} \cong 0{,}4$ MeV ; une augmentation de la pente est observée vers 0,9 MeV ; au-delà de 1,8 MeV se produit un aplatissement des courbes expérimentales. Les points au-delà de 2,2 MeV présentent une certaine dispersion. Néanmoins, l'aplatissement semble intrinsèque si l'on considère les valeurs obtenues dans une expérience précédente [4] (points o, figure 37, § IV.1.3).

Sur la figure 24 nous avons aussi reporté les valeurs de $d(\Delta\rho)/d\phi$ pour Cu_3Au corrigées pour les effets de diffusion multiple des électrons ; de même, la figure 25 montre la correction provenant de la courbure de $\Delta\rho(\phi)$ sur les valeurs mesurées de $d(\Delta\rho)/d\phi$ pour CuAu.



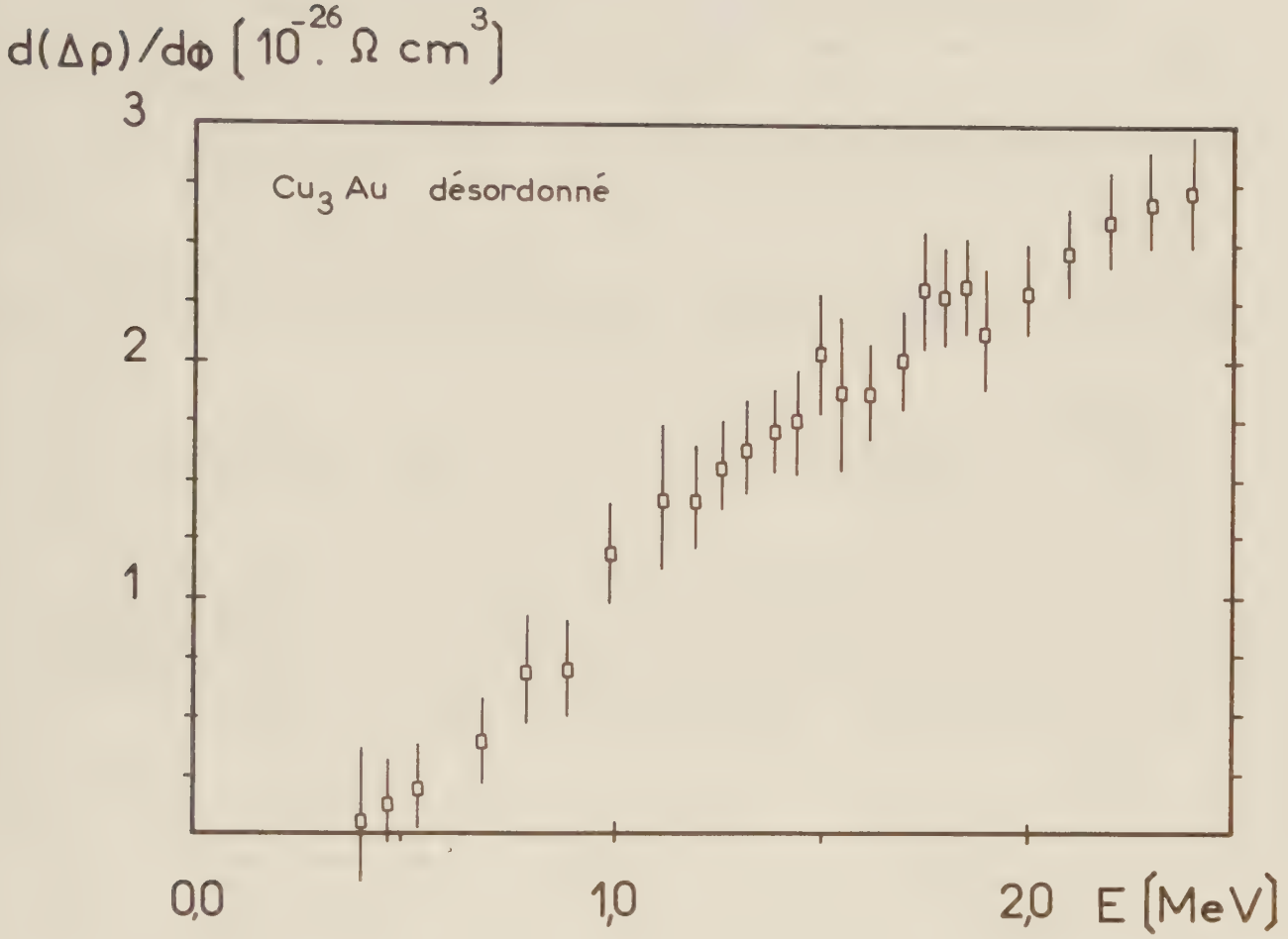
- Figure 24 -

Vitesse de production de défauts $d(\Delta\rho)/d\phi$ mesurée dans Cu_3Au ordonné en fonction de l'énergie des électrons incidents. ● : Valeurs expérimentales. o : Valeurs avec les corrections de longueur de parcours des électrons diffusés (correction b, voir texte) et de courbure des courbes de production (correction c). □ : Valeurs avec la correction b seule.



- Figure 25 -

Vitesse de production de défauts $d(\Delta\rho)/d\phi$ mesurée dans CuAu ordonné en fonction de l'énergie des électrons incidents.
● : Valeurs expérimentales. ○ : Valeurs avec les corrections b et c . △ : Valeurs avec la correction c seule.



- Figure 26 -

Vitesse de production de défauts $d(\Delta\rho)/d\phi$ mesurée dans l'alliage Cu_3Au désordonné en fonction de l'énergie des électrons incidents.

III.2.2 - Alliages désordonnés

Le comportement de la vitesse de production de défauts en fonction de l'énergie des électrons a été aussi étudié dans notre laboratoire pour le cas de l'alliage Cu_3Au, en état désordonné / 4 /. Comme on peut observer sur la figure 26, la courbe présente des caractéristiques voisines de celles décrites précédemment ; mais les valeurs absolues de $d(\Delta\rho)/d\phi$ sont sensiblement plus faibles que celles que nous avons mesurées pour l'alliage Cu_3Au ordonné, pour toute la gamme des énergies étudiées. Les dispersions observées sur les points expérimentaux sont dues à des instabilités de température de l'échantillon.

III.2.3 - Détermination des énergies minimales de création de défauts

Pour chacun des échantillons étudiés, nous avons ajusté les points expérimentaux $d(\Delta\rho)/d\phi = f(E)$ obtenus entre 0,3 et 0,8 MeV par une droite ; les énergies électroniques minimales de création de défauts obtenues par extrapolation sont les suivantes :

Echantillons	E_e minimale
Cu_3Au ordonné (lot IIa, e $\simeq$ 50 µm)	425 ± 15 KeV
CuAu ordonné (lot IIa, e $\simeq$ 50 µm)	410 ± 15 KeV
Cu_3Au désordonné (lot I, e $\simeq$ 10 µm)	370 ± 15 KeV
Cu_3Au ordonné (lot I, e $\simeq$ 10 µm)	390 ± 15 KeV
CuAu désordonné (lot I, e $\simeq$ 10 µm)	$\sim$ 390 KeV
CuAu ordonné (lot I, e $\simeq$ 10 µm)	$\sim$ 390 KeV

Dans le cas des échantillons du lot I, l'incertitude majeure provient des fluctuations de mesures de ρ associées à une instabilité de température. Dans le cas des expériences sur les échantillons du lot II, une incertitude supplémentaire provient de l'importance de corrections d'absorption (corrections a) et de longueur de parcours (corrections b) dues à l'épaisseur de l'échantillon. Les énergies minimales estimées pour les échantillons du lot I nous semble dont plus fiables, de l'ordre de 380 KeV.

De toutes façons, on voit que les énergies minimales de création de défauts sont voisines, que l'échantillon soit ordonné ou désordonné, de composition Cu_3Au ou CuAu. Il semble que la valeur pour Cu_3Au désordonné soit un peu plus faible ; mais, compte-tenu des remarques ci-dessus, une telle conclusion doit être acceptée avec prudence.

Ces résultats seront discutés en détail dans le § IV.1.5.

III.2.4. - Taux de production de défauts : récapitulation et comparaison avec les résultats de la littérature.

Sur le tableau IV, nous comparons les taux de production de défauts $\Delta\rho/\Delta\phi$ mesurés à 1 et 1,5 MeV et présentés dans ce travail, avec ceux publiés en 1973 par Gilbert et al. / 5 / sur Cu_3Au. Ces auteurs avaient trouvé de manière surprenante un taux de production de défauts supérieur dans Cu_3Au désordonné à ce qu'il est dans Cu_3Au ordonné. Ce résultat, ainsi que leurs valeurs numériques, est en contradiction avec les nôtres ; de plus, nos valeurs sont corroborées par les résultats préliminaires obtenus par Alemany-Perez et Désarmot / 4 / sur des échantillons du lot I.

Notre doute sur les valeurs de $\Delta\rho/\Delta\phi$ publiées par Gilbert et al. / 5 / est renforcé par le fait que leurs échantillons étaient des fils de gros diamètre ($\sim$ 150 µm), d'où des corrections (a) d'absorption et (b) de longueur de parcours d'électrons très importantes, qui ne sont pas mentionnées dans leur article (néanmoins, ceci n'explique pas la principale différence avec nos résultats, i.e. que ces auteurs aient trouvé un taux de production plus élevé dans Cu_3Au désordonné que dans Cu_3Au ordonné).

Sur le tableau V, sont présentées les valeurs de $\Delta\rho/\Delta\phi$ aux énergies de 0,66 et 2,36 MeV obtenues sur les échantillons destinés aux expériences de recuits ; elles sont en accord avec nos autres déterminations.

TABLEAU IV

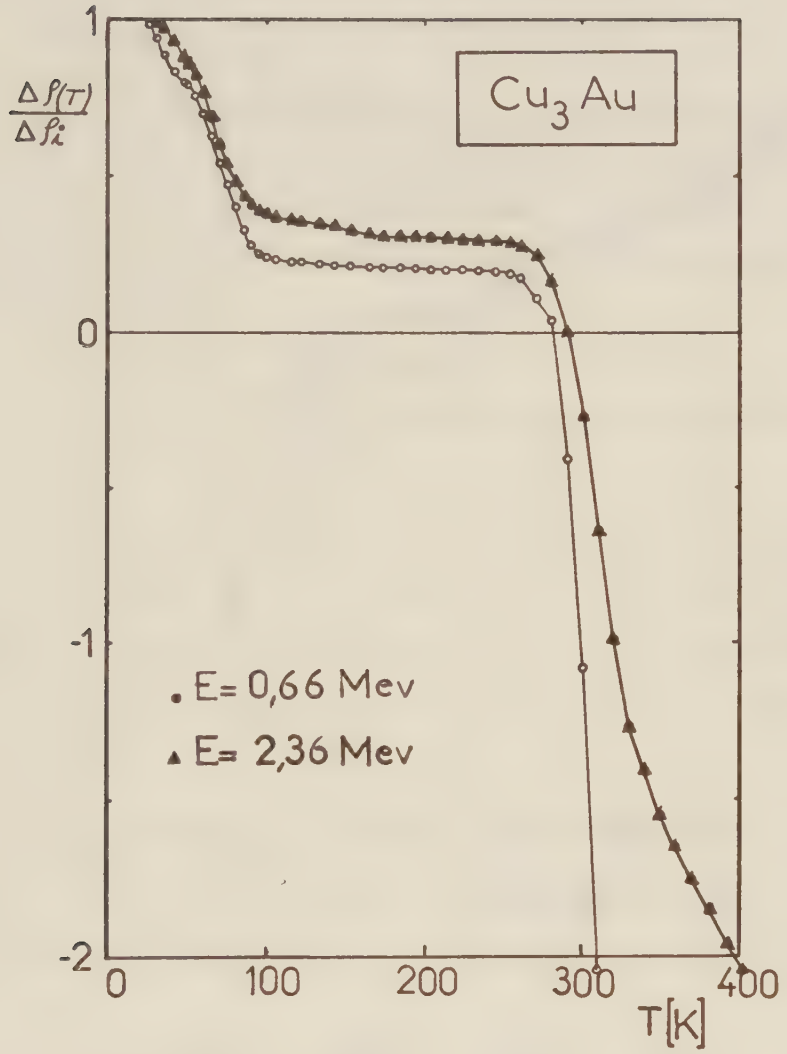
Echantillons	Références	$\Delta\rho/\Delta\phi(10^{-26}\Omega.cm^3)$	
		1 MeV	1,5 MeV
Cu_3Au ordonné	Lot IIa, ce travail	1,1	1,7
Cu_3Au ordonné	Lot I / 4 /	2,9	5,0
Cu_3Au ordonné	Gilbert et al / 5 /	0,82	1,57
Cu_3Au désordonné	Lot I / 4 /	1,4	2,3
Cu_3Au désordonné	Gilbert et al / 5 /	1,46	1,56
CuAu ordonné	Lot IIa, ce travail	1,5	1,9
CuAu ordonné	Lot I / 4 /		2,3
CuAu désordonné	Lot I / 4 /	-	1,7
Cu pur	Lucasson et Walker / 6 /	0,53	0,75
Au pur	Bauer et Sosin / 7 /	0,001	0,15

III.3 - RESTAURATION ISOCHRONE DE LA RESISTIVITE APRES L'IRRADIATION

III.3.1 - Alliages ordonnés

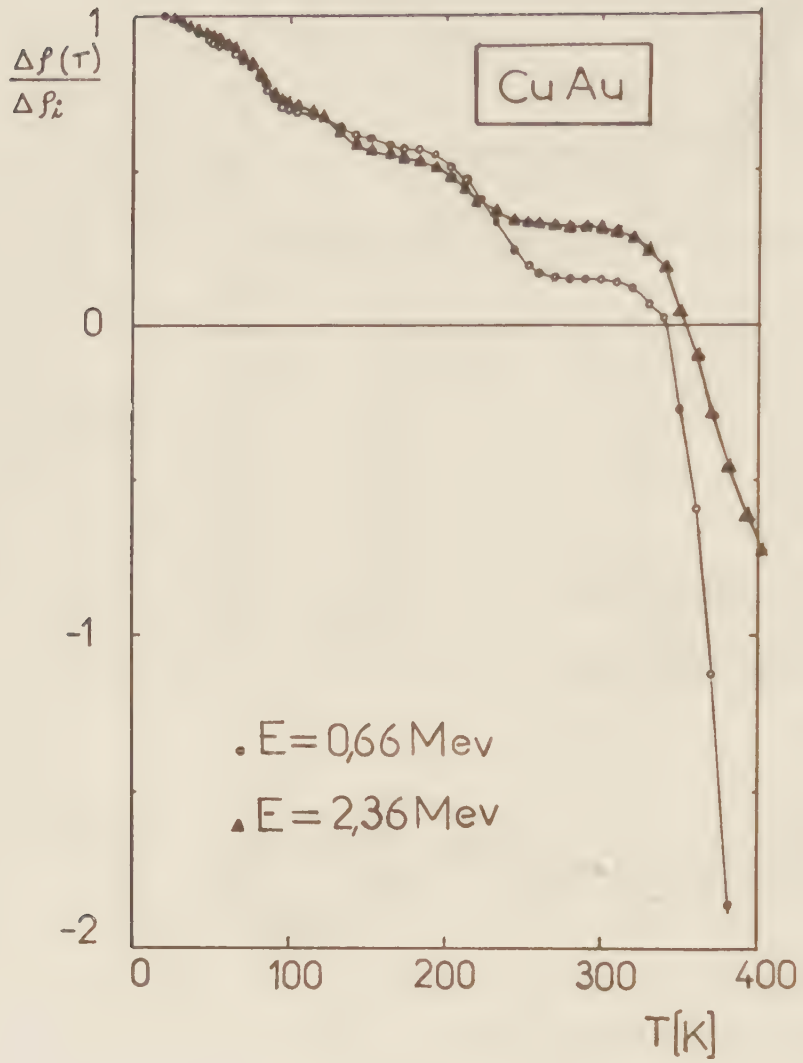
Dans le but de séparer les rôles des deux types d'atomes (Au et Cu) dans la migration des défauts créés, nous avons étudié la restauration de la résistivité électrique dans les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu irradiés de deux façons :

- avec des électrons de faible énergie E = 0,66 MeV, juste en dessus du seuil apparent E = 0,4 MeV observé dans les expériences décrites en § III.2.
- avec des électrons d'énergie élevée, 2,36 MeV. (valeurs d'énergies corrigées des effets d'absorption).



- Figure 27 -

Restauration isochrone de la résistivité électrique de Cu_3Au ordonné en fonction de la température de recuit, après irradiations aux électrons de 0,66 MeV et 2,36 MeV effectuées à 20,7 K.



- Figure 28 -

Restauration isochrone de la résistivité électrique de CuAu ordonné en fonction de la température de recuit, après irradiations aux électrons de 0,66 MeV et 2,36 MeV à 20,7 K.

Ces irradiations ont eu lieu à 20,7 K ; les doses atteintes étaient de 1.10^{19} e/cm^2 pour E = 0,66 MeV et de 5.10^{18} e/cm^2 pour E = 2,36 MeV (cf. tableau V).

Les figures 27 et 28 montrent les courbes de restauration de ρ en fonction de la température T après irradiation aux électrons de 0,66 MeV et 2,36 MeV, déterminées pour les alliages Cu_3Au et CuAu respectivement. Les valeurs représentées en ordonnées sont :

$$\Delta\rho\ (T)\ /\ \Delta\rho_i$$

où

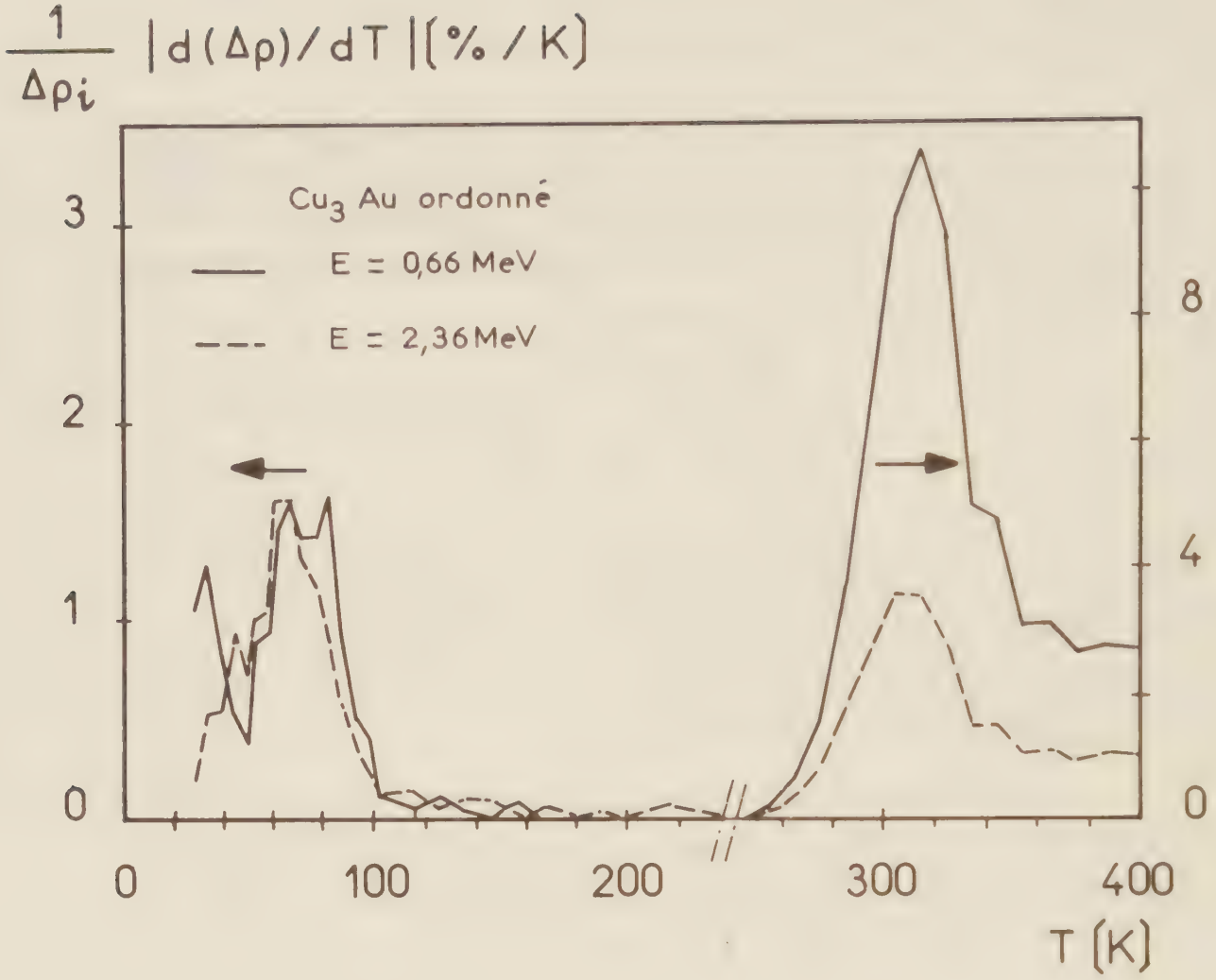
$$\Delta\rho\ (T) = \rho\ (T) - \rho_o$$

ρ (T) est la résistivité mesurée à 20,7 K après un recuit isochrone (10 minutes) à la température T ; ρ_o est la valeur initiale de ρ avant irradiation et $\Delta\rho_i$ l'accroissement de résistivité introduit par l'irradiation. Toutes ces valeurs sont résumées sur le Tableau V.

De l'examen des courbes il est évident qu'aucune différence qualitative n'est introduite par le fait d'avoir irradié avec des électrons d'énergies différentes, aussi bien pour l'alliage Cu_3Au que pour CuAu ; ceci sera discuté au Chapitre IV.

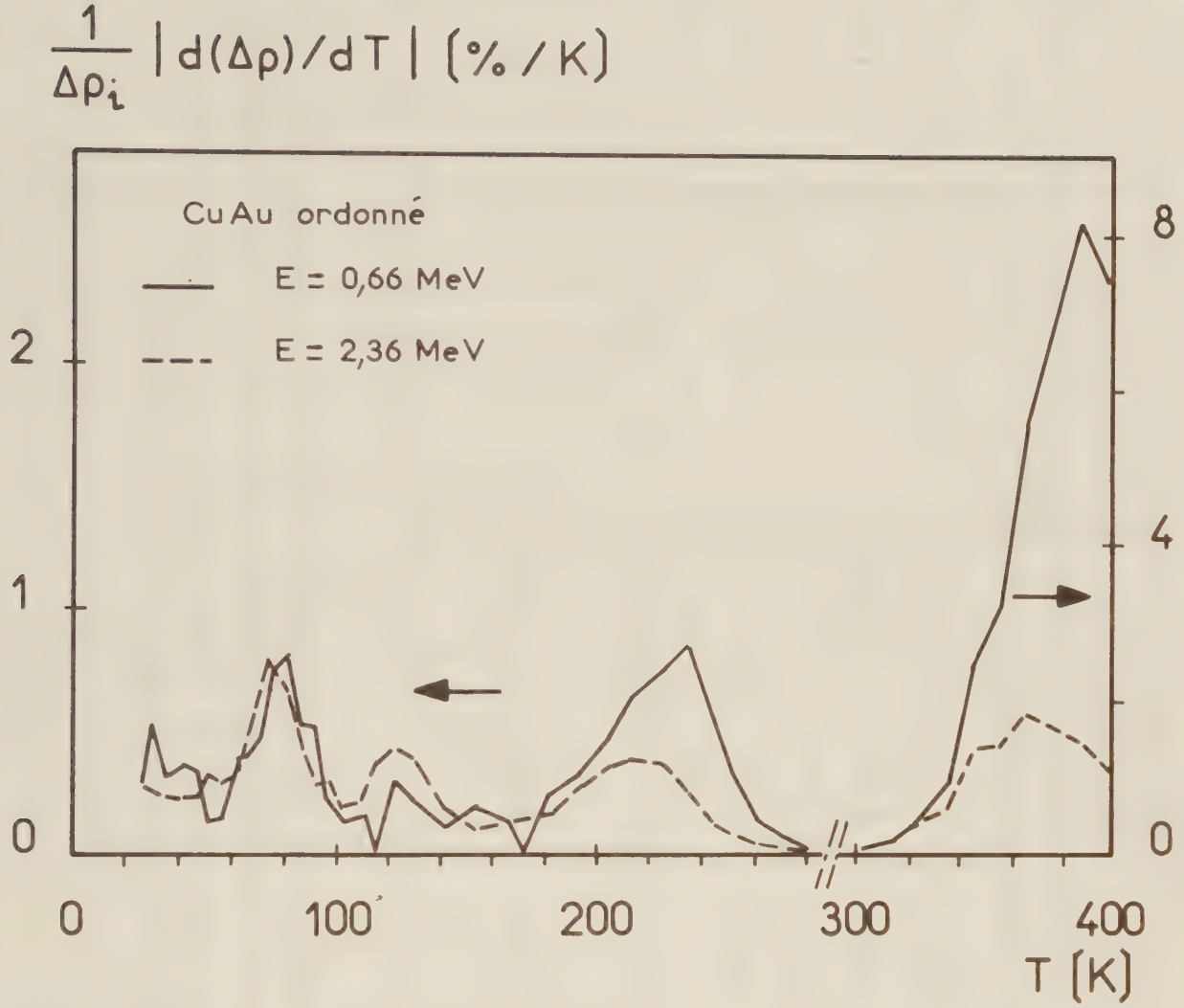
Les courbes dérivées $d(\Delta\rho(T))/dT$ (normalisées à la valeur $\Delta\rho_i$) en fonction de T, présentées sur les figures 29 et 30, pour Cu_3Au et CuAu respectivement, montrent plus clairement les différents stades de recuits observés.

Cu_3Au présente un grand stade à basse température vers $\sim$ 70 K(avec un sous-stade vers 35 K).De 20 K à 100 K, 80 % de l'excès de résistivité introduit par l'irradiation à 0,66 MeV est restauré ($\sim$ 65 % pour E = 2,36 MeV). Entre 100 K et 260 K ρ(T) reste presque constante ; vers 280-290 K la résistivité revient à la valeur initiale avant irradiation, puis elle continue à décroître nettement au-dessous de ρ_o ; les



- Figure 29 -

Alliage Cu_3Au ordonné. Courbes dérivées des courbes de la figure 27, mettant en évidence les stades de restauration.



- Figure 30 -

Alliage CuAu ordonné. Courbes dérivées des courbes de la figure 28, mettant en évidence les stades de restauration.

TABLEAU V

Irradiations aux électrons (e^-)	Cu_3Au ordonné (lot II b)		Cu Au ordonné (lot II b)		Cu_3Au désordonné (lot I b)	Cu Au désordonné (lot I b)
	E=0,66MeV	E=2,36MeV	E=0,66MeV	E=2,36MeV	E = 2,4 MeV	E = 2,4 MeV
$\Delta\phi$ ($10^{19} e^-/cm^2$)	1,16	$\sim 0,17^{++}$	1,16	0,53	1,7	2,0
ρ_o (20K) ($\mu\Omega$.cm)	1,933	2,093	1,050	1,442	9,0	11,4
$\Delta\rho_i$ (20K) ($\mu\Omega$.cm)	0,044	0,118	0,055	0,390	0,60	0,88
$(\Delta\rho_i/\rho_o) \times 100$	2,25	5,66	5,22	27,03	6,7	7,8
$\Delta\rho_i/\Delta\phi$ ($10^{-26}\Omega.cm^3$)	0,38 (IIa:0,35)*	(IIa:6,9)*	0,43 (IIa:0,33)*	7,30 (IIa:7,1)*	3,6 (Ib : 2,8)*	4,4
ρ^R_{400} (20K) ($\mu\Omega$.cm)	1,652	1,850	0,860	1,159	8,9+	10,7+

Variation des résistivités induites par les irradiations aux électrons d'énergies E = 0,66 MeV et E = 2,36/2,40 MeV à 20,7 K, et les recuits isochrones dans Cu_3Au et CuAu ordonnés et désordonnés.

* Les astérisques correspondent aux valeurs de $\Delta\rho i/\Delta\phi$ obtenues pour les échantillons sur lesquels ont été effectuées les mesures de seuil de déplacement (cf. § III.2)

\+ Dans le cas des échantillons désordonnés, les températures maximales de recuit sont 360 K, et les valeurs données en dernière ligne du tableau correspondent à ρ^R_{360} (20 K).

++ La valeur de $\Delta\phi$ pour Cu_3Au ordonné irradié à 2,36 MeV n'a pu être estiméeque de manière incertaine

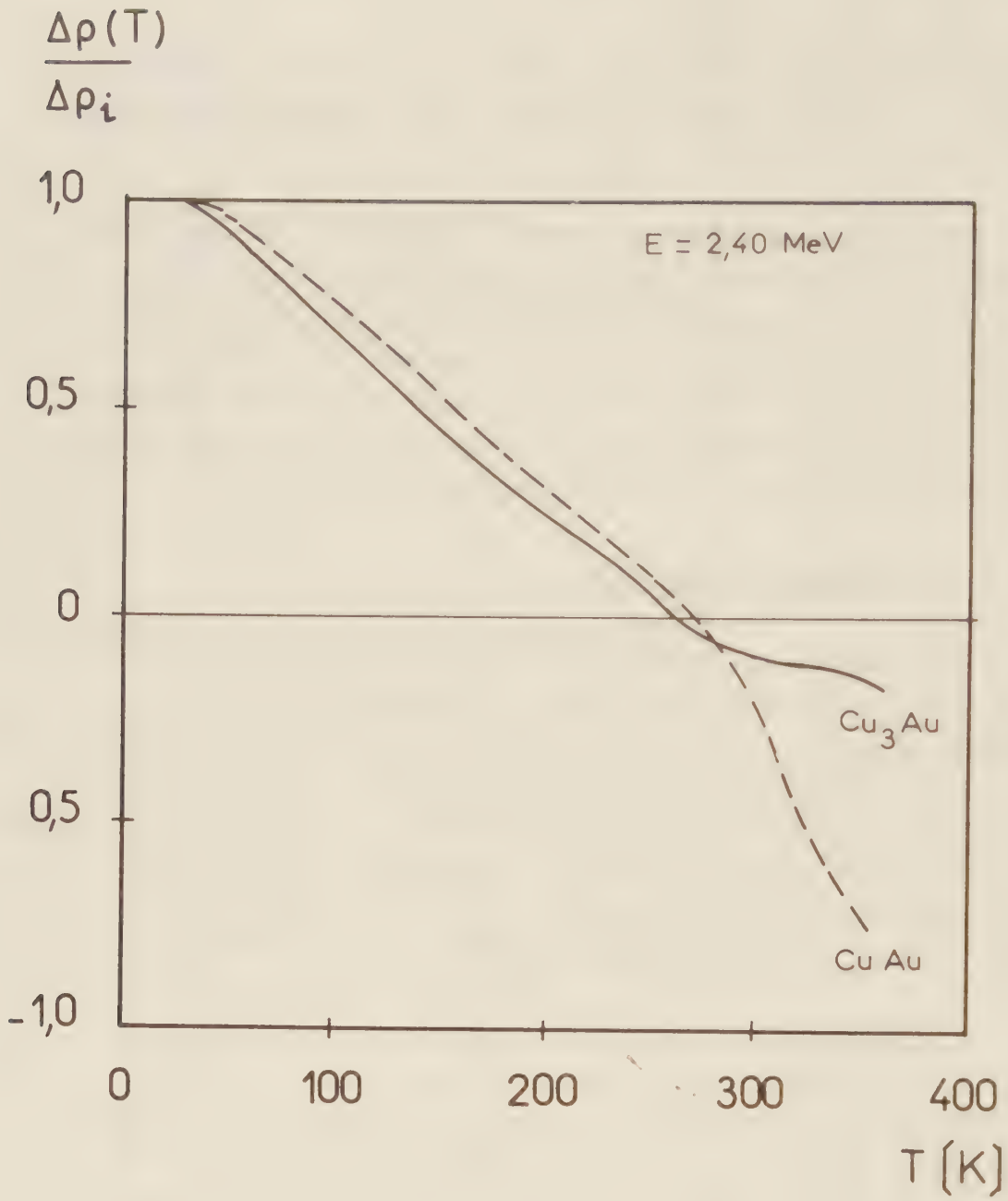
valeurs de résistivité obtenues à 20 K après recuits à 400 K, ρ^{R}_{400}(20 K), (dernière température de recuit examinée), sont reportées sur le tableau V.

Pour CuAu, on observe à basse température le même stade que dans le cas précédent vers 80K (ainsi que le sous-stade vers 40K). Mais à 100K, seulement 30% de $\Delta\rho_i$ est restauré. Deux autres stades vers 130K et 220K sont observés. A 340-350K ces alliages sont complètements recuits ; puis ρ diminue fortement en dessous de ρ_o, donnant lieu au grand stade situé aux environs de 350-370 K et montré sur la figure 30.

III.3.2 - Alliages désordonnés

L'évolution de la résistivité lors des recuits isochrones dans le cas des structures désordonnées est très différente de celle des alliages ordonnés. La figure 31 montre les courbes de restauration de la résistivité $\Delta\rho(T)/\Delta\rho_i$ (recuits effectués tous les 20 K, pendant 10 minutes) en fonction de T après irradiation aux électrons d'énergie (corrigée) 2,4 MeV, pour les alliages Cu_3Au et CuAu désordonnés / 4 /. Les valeurs de résistivité et conditions d'irradiation sont résumés sur le Tableau V.

Aucun stade de recuit n'est observé, la restauration se produisant d'une façon continuelle jusque 270 K, température à laquelle la résistivité revient à la valeur ρ_o avant l'irradiation ; aux températures plus élevées, elle continue à diminuer au-dessous de ρ_o, moins vite dans le cas de Cu_3Au, plus vite dans le cas de CuAu.



- Figure 31 -

Restauration isochrone de la résistivité électrique des alliages désordonnés Cu_3Au et CuAu en fonction de la température de recuit, après irradiation aux électrons de 2,4 MeV à 20 K.

REFERENCES - CHAPITRE III

/ 1 / G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 5, 683 (1964).

/ 2 / L. Pagès, E. Bertel, H. Joffre, L. Sklavenitis, Rapport CEA R-3942 (1970).

/ 3 / C.H. Sherman, Parke Math. Labs. Rept. n° 2, Contract n° AF 19 (628)-2419 (1963).

/ 4 / H. Alemany-Perez, G. Desarmot, communication personnelle.

/ 5 / J. Gilbert, H. Herman, A.C. Damask, Rad. Effects 20, 37 (1973)

/ 6 / P.G. Lucasson, R.M. Walker, Phys. Rev. 127, 485 (1962)

/ 7 / W. Bauer, A. Sosin, Phys. Rev. A 135, 521 (1964)

/ 8 / G. Duesing, G. Hemmerich, W. Sassin, W. Schilling, Int. Conf. on "Vacancies and Interstials in Metals", Jülich, Vol. I, p. 246 (1968).

/ 9 / F. Dworschak, C. Lehman, H. Schuster, H. Wollenberger, J. Wurm,"Int. Conf. on the Used Accelerators in Solid State Physics Research", BNL 50093, (C-52) (1967).

CHAPITRE IV

IRRADIATIONS AUX ELECTRONS : ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

IV.1 - Analyse des courbes de section efficace de déplacement. Détermination des énergies de seuil.

Pour l'analyse de la production de défauts dans les alliages or-cuivre ordonnés et désordonnés, nous allons utiliser un modèle de déplacements atomiques valable pour les matériaux diatomiques. Les taux de production de défauts $d(\Delta\rho)/d\phi = f(E)$ que nous avons mesurés dépendent en particulier des fonctions probabilités de déplacement $\nu(T)$ et des résistivités de paires de Frenkel ρ_F, quantités pour lesquelles nous avons du faire des approximations. En effet :

- Par suite des effets d'anisotropie (cf. § I.3.1), les probabilités de déplacements pour chaque type d'atome primaire, $\nu_{Cu}(T)$ et $\nu_{Au}(T)$, dépendent de manière complexe de l'énergie T transmise par l'électron incident. Dans un premier temps, nous avons été conduits par analogie avec le cuivre pur (cf. fig. 9b) à choisir des lois de déplacements à une marche, en E_d^{Cu} et E_d^{Au}. Au voisinage des énergies de seuil, les effets d'anisotropie peuvent être approximativement pris en compte par des hauteurs de marche h^{Cu} et $h^{Au} < 1$.

- On pourrait en principe s'attendre à créer de nombreux types de défauts ponctuels puisque la lacune peut être située dans un site or ou cuivre, et que si l'on admet que l'interstitiel est dissocié <100> comme dans de nombreux métaux c.f.c, on peut

rencontrer des interstitiels Cu-Cu, Cu-Au, Au-Au, d'orientations [100], [010] ou [001] non équivalentes. Nous avons fait l'hypothèse simplificatrice consistant à associer au déplacement des atomes de chaque type (Cu et Au) une résistivité spécifique moyenne ρ_F^{Cu} et ρ_F^{Au} (par concentration unité de défauts). Compte tenu de la structure électronique très semblable de Cu et Au, ces deux paramètres doivent être voisins. Néanmoins, une source de différence pourrait provenir des effets élastiques plus importants dans le cas de l'interstitiel d'or, de gros diamètre.

IV.1.1 - Relation entre l'évolution de la résistivité sous irradiation et la section efficace de déplacement

Dans le cas de matériaux diatomiques, la production des paires de Frenkel dépend des sections efficaces de déplacement des deux espèces atomiques. Avec les hypothèses déjà énoncées et pour une concentration de défauts faible, nous pouvons écrire la relation suivante entre la résistivité électrique et la section efficace de déplacement, pour un alliage or-cuivre :

$$\Delta\rho(E) = \{ \rho_F^{Cu} \sigma_d^{Cu} (E, E_d^{Cu}) + \rho_F^{Au} \sigma_d^{Au} (E, E_d^{Au}) \} \phi \quad (17)$$ où :

$\Delta\rho(E)$: accroissement de résistivité électrique pendant l'irradiation avec des électrons d'énergie E.

ϕ : dose d'électrons.

$\sigma_d^i (E, E_d^i)$: section efficace de déplacement des atomes i, par des électrons d'énergie E.

IV.1.2 - Section efficace de déplacement pour les matériaux diatomiques

Afin de faire une évaluation correcte du nombre de défauts produit par l'irradiation dans un matériau polyatomique, on doit prendre en compte toutes les collisions possibles entre atomes de même nature et aussi de nature différente, comme il

a été déjà discuté au § I.4.3. Dans le cas d'un alliage binaire composé des atomes A et B en concentrations C_A et $C_B = 1 - C_A$, la section efficace de déplacement des atomes i, σ_d^i (E), calculée par atome d'alliage et par électron incident est donnée, dans le cas de i = A, par / 1 / :

$$\sigma_d^A (E) = C_A \int_0^{T_m^A} \frac{d\sigma_A}{dT} (E, T_A)\, N_{AA}(T_A)\, dT_A + C_B \int_0^{T_m^B} \frac{d\sigma_B}{dT} (E, T_B)\, N_{BA} (T_B)\, dT_B \qquad (18)$$

(généralisation de la formule (9) du § I.3.1.)

Une expression semblable peut être déduite pour la section efficace de déplacement des atomes B.

Dans l'expression (18) nous avons :

T_m^i : l'énergie maximale transmise à un atome i par un électron d'énergie E.

$\frac{d\sigma_i}{dT}(E,T_i)$: section efficace différentielle de Mott de collision entre un électron d'énergie E et un atome i auquel il transfère l'énergie T_i.

$$N_{ij}(T_i) = \delta_{ij}\, \nu_i(T_i) + n_{ij}(T_i) \qquad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \qquad (19)$$

$N_{ij}(T_i)$ représente le nombre total de déplacements d'atomes j créés par un primaire i d'énergie T_i ; il tient compte de la production du primaire lui-même (quand i = j) et du nombre moyen $n_{ij}(T_i)$ d'atomes de type j déplacés de leur site initial par le primaire i.

La fonction $\nu_i(T_i)$, appelée loi de déplacement (équivalente à la fonction P(T) introduite au § I.3.1.) donne la

probabilité pour qu'un atome i animé de l'énergie T_i quitte son site et produise un primaire stable. Le modèle que nous avons adopté pour $\nu_i(T_i)$ dans un premier temps, est une loi de déplacement à une marche :

$$\nu_i(T_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } T_i < E_d^i \\ 1 & \text{si } T \geq E_d^i \end{cases} \qquad (20)$$

E_d^i étant l'énergie de seuil de déplacement des atomes i (les effets d'anisotropie seront ultérieurement introduits par des hauteurs de marche $\nu_i(T_i) = h_i < 1$ pour $T > E_d^i$, cf. § IV.1.2).

Les fonctions $n_{ij}(T_i)$ sont calculées à partir du modèle que Lesueur / 2 / a développé pour le cas de solides poly-atomiques et dont les principes sont exposés au § I.4.3. Rappelons que les hypothèses les plus restrictives de ce modèle sont :

i) Le freinage électronique n'est pas pris en compte.

ii) La section efficace de collisions atomiques est du type $T^{-p}(T')^{-(1+p)}$, où T est l'énergie du primaire et T' est l'énergie transférée au secondaire ; le paramètre p dépend seulement de la nature de l'ion primaire.

iii) Les probabilités de collision sont supposées proportionnelles aux concentrations atomiques. La structure cristalline du solide, de même que les effets de focalisation et de canalisation sont ignorés.

Les énergies maximales transmises par un électron de 2,5 MeV aux atomes de Cu et Au sont de l'ordre de 300 et 100 eV respectivement. Ceci justifie, dans notre cas, l'hypothèse i) qui néglige le freinage électronique (cf. § I.3.4). Pour la deuxième hypothèse ii), la meilleure valeur de p dans la gamme des énergies examinées est p = 0,055 aussi bien pour Cu que pour Au, d'après / 3 /. La troisième hypothèse iii) sera discutée plus loin au § IV.2.

Les courbes $n_{ij}(T_i)$ calculées avec le modèle de Lesueur pour l'alliage Cu_3Au (avec une loi de déplacement à une marche de hauteur unité) sont montrées sur la figure 32. Elles démarrent à une énergie du primaire $T_i = 2\ E_d^{ij}$, laquelle doit être considérée comme un "seuil effectif" pour que le primaire i puisse produire une ou plusieurs collisions successives finissant par le déplacement d'un atome j. Les valeurs E_d^{ij} sont fonctions seulement de E_d^j (pas de E_d^i) / 2 /.

. Pour le cas $i \neq j$, E_d^{ij} est donnée par :

$$2\ E_d^{ij} = E_d^j / \lambda \qquad (21.a)$$

où $\lambda = 4\ M_i\ M_j / (M_i + M_j)^2 = 0{,}738$ pour les alliages or-cuivre. Les courbes $n_{AuCu}(T)$ et $n_{CuAu}(T)$ démarrent alors à la valeur $T/E_d = 1/\lambda = 1{,}3556$, comme montré sur la figure 32.

. Pour le cas $i = j$, E_d^{ii} peut être exprimée comme :

$$2\ E_d^{ii} = \text{inf}\ (2\ E_d^i,\ E_d^i / \lambda^2) \qquad (21.b)$$

inf. (x, z, ...) signifie le minimum de l'ensemble de valeurs. Dans les alliages or-cuivre, la contribution des processus indirects (collisions $i \rightarrow j \rightarrow i$) aux courbes $n_{ii}(T)$ commence à l'énergie

$$T = E_d/\lambda^2 = 1{,}836\ E_d < 2\ E_d$$

mais les sections efficaces de déplacement calculées sont très faibles (voir figure 32c) et, en conséquence, nous considérerons que les courbes $n_{ii}(T)$ ont un "seuil réel" donné par $2E_d^{ii} = 2E_d^i$ correspondant aux processus directs (collisions $i \rightarrow i$), comme dans le cas monoatomique (cf. § I.3.1).

Dans la gamme des énergies considérées ici (les valeurs maximales de T_i sont de l'ordre de quelques centaines de eV), les courbes $n_{ij}(T_i)$ calculées selon le modèle de Lesueur peuvent être approchées par une dépendance linéaire, comme dans le

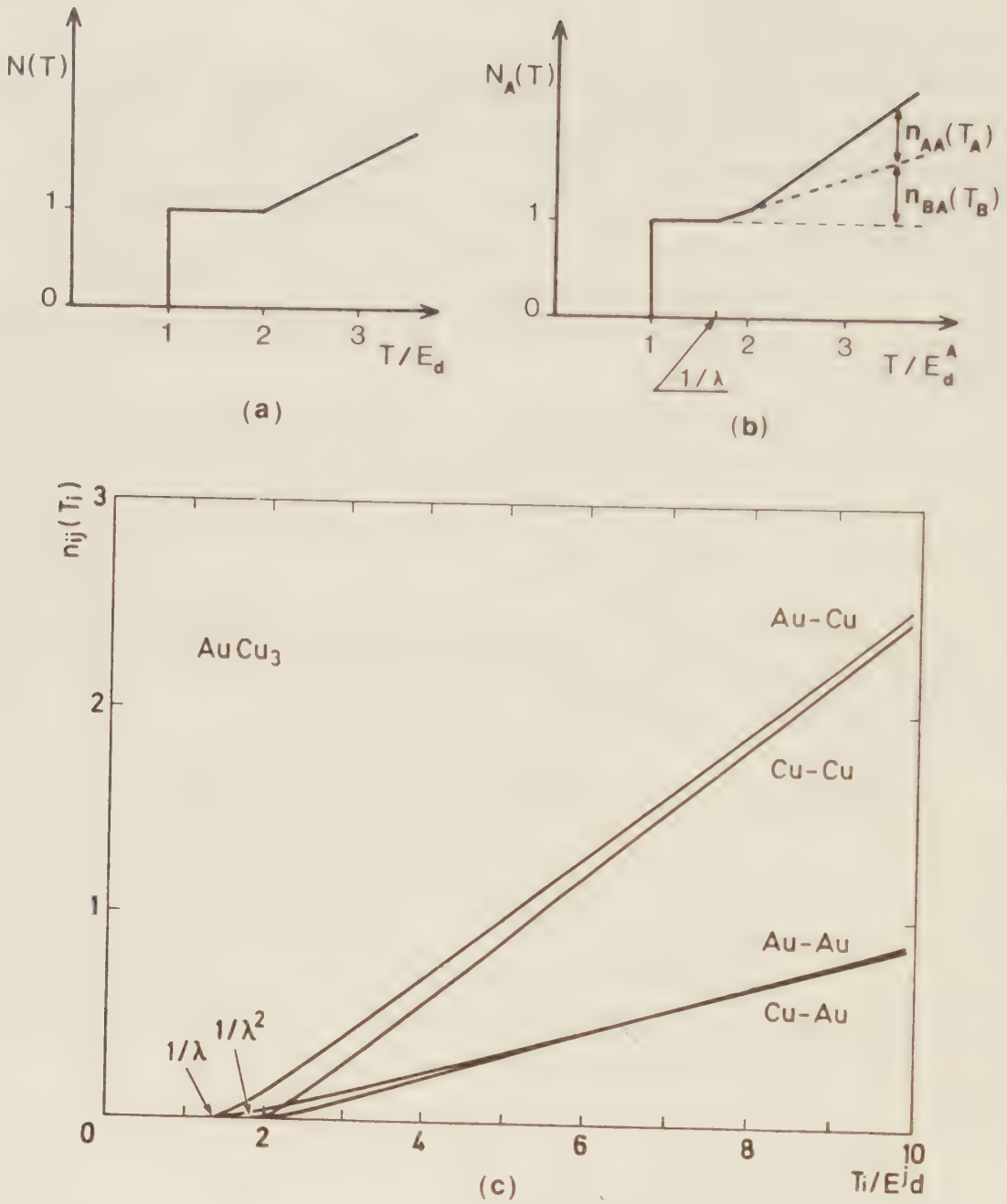


Figure 32

(a) Métal pur : nombre total de déplacements N(T) en fonction de l'énergie du primaire (normalisée à l'énergie de seuil E_d)

(b) Alliage binaire : nombre total de déplacements de type A $N_A(T) = N_{AA}(T_A) + N_{BA}(T_B)$ en fonction des énergies des primaires (normalisées à l'énergie de seuil E_d^A).

(c) Alliage Cu_3Au : nombre d'atomes déplacés de type j dans une cascade en fonction de l'énergie du primaire T_i (normalisée à l'énergie de seuil E_d^j du défaut considéré), calculé avec le modèle de Lesueur / 2 /.

modèle de Kinchin et Pease / 4 / pour les matériaux monoatomiques (voir § I.3.1). On peut alors écrire :

$$\begin{cases} n_{ij}(T_i) = 0 & T_i < 2\,E_d^{ij} \\ n_{ij}(T_i) = \dfrac{T_i - 2\,E_d^{ij}}{2\,E_d^{ij}}\,\gamma_{ij} & T_i \geq 2\,E_d^{ij} \end{cases} \qquad (22)$$

où γ_{ij} est un paramètre qui dépend de la nature des atomes i et j et peut être calculé à partir de la pente de l'approximation linéaire des $n_{ij}(T_i)$. Les valeurs des E_d^{ij} et γ_{ij} utilisées dans le calcul $\sigma_d^i(E)$ sont données dans le Tableau VI.

TABLEAU VI

Paramètres utilisés dans le calcul du nombre d'atomes déplacés dans les cascades

	Cu_3Au	CuAu
$E_d^{CuCu} = E_d^{Cu}/2\lambda^2$	$0{,}9185\ E_d^{Cu}$	$0{,}9185\ E_d^{Cu}$
E_d^{AuCu}	$0{,}6778\ E_d^{Cu}$	$0{,}6778\ E_d^{Cu}$
$E_d^{AuAu} = E_d^{Au}/2\lambda^2$	$0{,}9185\ E_d^{Au}$	$0{,}9185\ E_d^{Au}$
E_d^{CuAu}	$0{,}6778\ E_d^{Au}$	$0{,}6778\ E_d^{Au}$
γ_{Cu-Cu}	0,5796	0,4013
γ_{Au-Cu}	0,4266	0,2857
γ_{Au-Au}	0,2112	0,4095
γ_{Cu-Au}	0,1486	0,2917

L'intérêt de faire une approximation linéaire des courbes $n_{ij}(T_i)$ tient au fait qu'une telle approximation nous permettra l'utilisation des sections efficaces de déplacement déjà évaluées par Oen pour les solides monoatomiques / 5 /, pour calculer dans le cas des alliages binaires les différentes contributions à σ_d^i (E, E_d^i). Dans l'annexe A.2 nous avons explicité les détails du calcul de σ_d^i (E, E_d^i).

A partir de l'équation (18) et en tenant compte des expressions (19), (20) et (22), nous pouvons écrire la section efficace de déplacement totale pour les atomes d'un type donné (A par exemple) comme la somme de trois contributions :

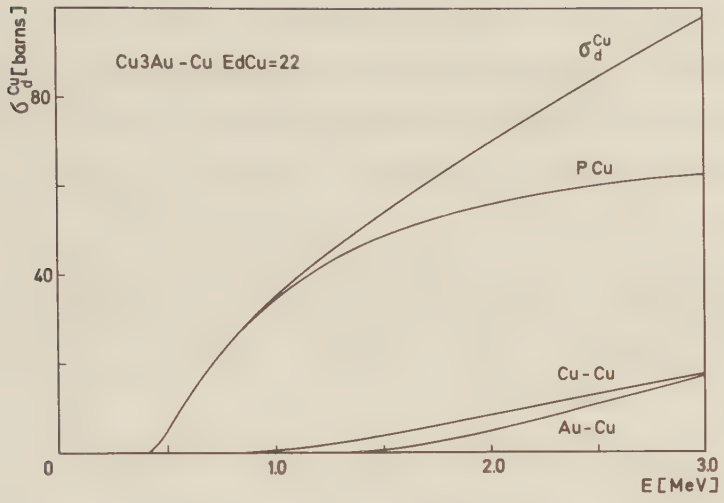
$$\sigma_d^A (E,E_d^A) = C_A F_A^P (E, E_d^A) + C_A G_A (E, E_d^{AA}) + C_B H_B (E, E_d^{BA})$$

i) $F_A^P (E, E_d^A)$: tient compte de la production de primaires de type A, laquelle est gouvernée par la loi de déplacement $\nu_A(T_A)$, comme dans le cas d'un solide monoatomique.

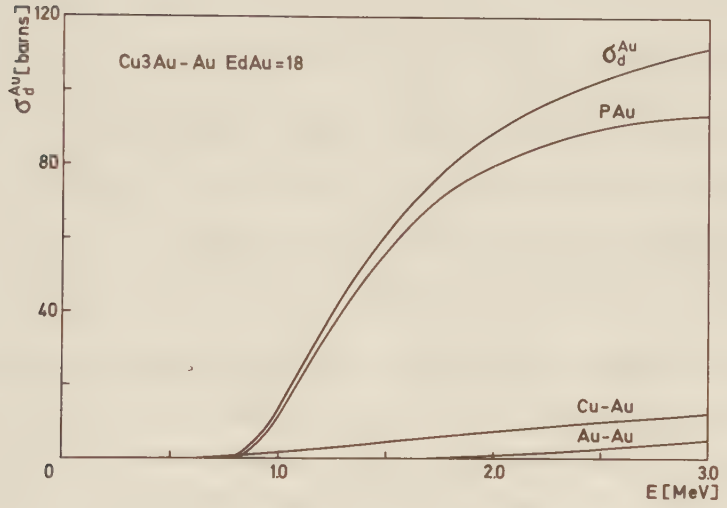
ii) $G_A (E, E_d^{AA})$: représente la contribution au nombre de défauts A, des cascades initiées par des primaires du même type. Cette contribution est équivalente à celle due aux déplacements multiples ($n_{AA}(T_A)$) dans une cible monoatomique (voir § I.3.1) (mais comprend des collisions du type A → B → A).

iii) $H_B (E, E_d^{BA})$: tient compte du nombre de défauts A produits dans les cascades initiées par des primaires de nature différente ($n_{BA}(T_B)$). C'est ce terme qui introduit la principale différence avec le cas monoatomique.

Comme il a été déjà remarqué, les valeurs E_d^{AA} et E_d^{BA} sont fonctions seulement de E_d^A, et $\sigma_d^A(E, E_d^A)$ ne dépend pas de E_d^B.



(a)



(b)

- Figure 33 -

Sections efficaces de déplacement théoriques en fonction de l'énergie des électrons incidents pour l'alliage ordonné Cu_3Au. Les trois contributions sont montrées séparement : i) Production de primaires. ii) Nombre d'atomes déplacés dans les cascades initiées par des primaires de même nature. iii) Nombre d'atomes déplacés dans les cascades initiées par des primaires de nature différente.

a) Section efficace de déplacement pour les défauts Cu.

b) Même chose que a) pour les défauts Au.

A titre d'exemple, nous avons tracé sur la figure 33a la section efficace totale des défauts Cu, σ_d^{Cu} (E), et les trois contributions en fonction de l'énergie des électrons E pour une valeur d'énergie de seuil du cuivre E_d^{Cu} = 22 eV. La figure 33b montre les courbes équivalentes pour les défauts Au, calculées avec E_d^{Au} = 18 eV. Il est intéressant de remarquer que la queue à basse énergie observée à partir de E = 0,48 MeV sur la courbe de σ_d^{Au} (E) est due à une faible quantité de défauts Au produits par des primaires Cu, la production des primaires Au ne commençant qu'à E = 0,82 MeV.

IV.1.3 - Comparaison entre courbes théoriques et expérimentales $\sigma_d(E)$: alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu

Les sections efficaces de la figure 33 ont été calculées avec des hauteurs de marche h = 1 des fonctions de déplacement $\nu^{Cu}(T)$ et $\nu^{Au}(T)$. Mais comme nous l'avons déjà indiqué (et discuté pour le cas du cuivre pur, cf. § I.3.1 et fig. 9b), les effets d'anisotropie sont a priori importants, et peuvent être approximativement pris en compte en introduisant des hauteurs de marche h^{Cu} et $h^{Au} < 1$ dans les fonctions de déplacement. Ceci se traduit par l'introduction de facteurs multiplicatifs h^{Cu} et h^{Au} dans l'expression des sections efficaces de déplacements primaires σ_{di}^{P}. On peut montrer qu'en première approximation les termes de cascades (et donc les sections efficaces totales σ_{di}^{tot}) sont également multipliés par les mêmes coefficients. Ceci nous permet de remplacer la formule (17) du § IV.1.1 exprimant l'accroissement de résistivité en cours d'irradiation par :

$$\Delta\rho(E) \simeq \{ h^{Cu} \rho_F^{Cu} \sigma_d^{Cu}(E, E_d^{Cu}) + h^{Au} \rho_F^{Au} \sigma_d^{Au}(E, E_d^{Au}) \} \phi \quad (17 \text{ bis})$$

où σ_d^{Cu} et σ_d^{Au} sont calculées comme indiqué ci-dessus (§ IV.1.1 et annexe A.2) pour des hauteurs de marche h = 1.

Afin de permettre une comparaison aisée entre les courbes expérimentales $d\Delta\rho(E)/d\phi \propto \sigma_d^{tot}(E)$ et celles calculées par la formule (17 bis), nous avons normalisé les données à la valeur correspondant à l'énergie E = 1,66 MeV, choisie arbitrai-

rement comme point de normalisation. Trois paramètres interviennent alors dans le calcul des courbes théoriques et serviront à ajuster les points expérimentaux :

$$E_d^{Cu},\ E_d^{Au},\ \text{et}\ U = {}_h{}^{Au}\rho_F^{Au} \ /\ {}_h{}^{Cu}\rho_F^{Cu}$$

a) Dans une première approximation, on a supposé qu'un seul type d'atome pouvait être déplacé, mais en tenant compte des collisions mixtes (Au-Cu, Cu-Au)

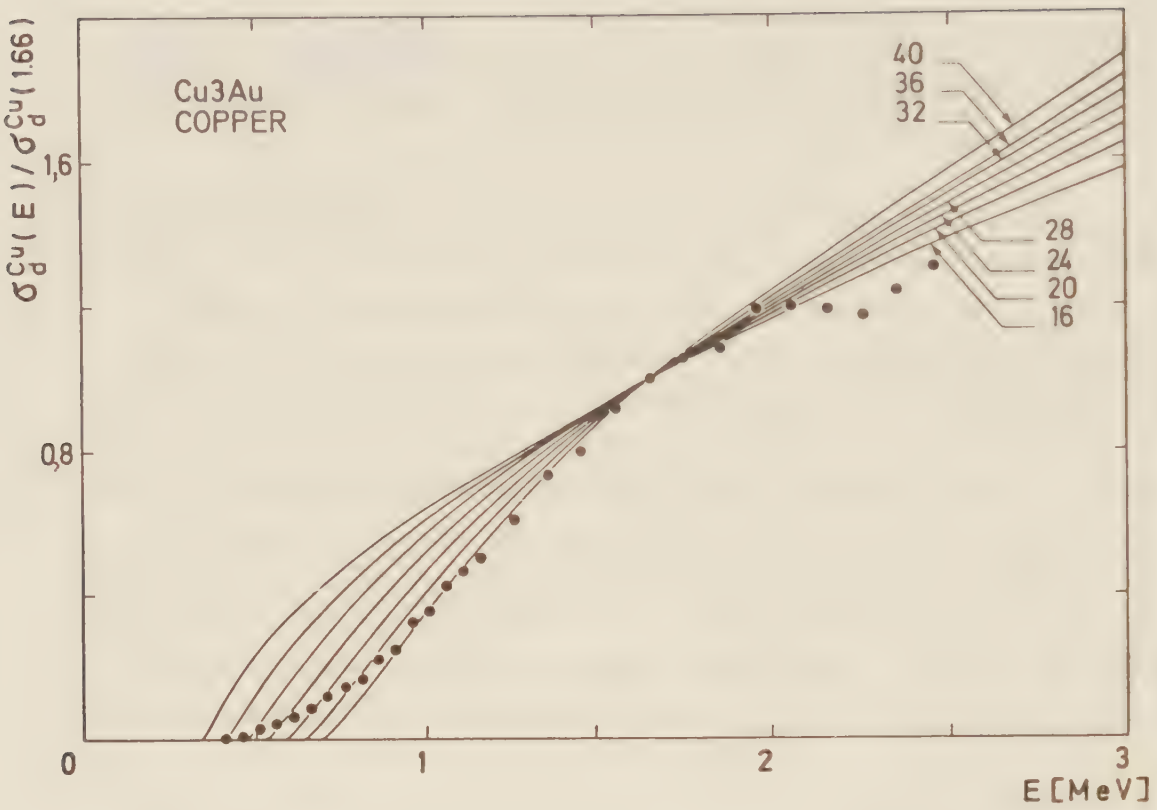
Les figures 34a et 34b montrent les courbes théoriques (normalisées), calculées pour différentes valeurs de E_d avec une loi de déplacement à une marche, en supposant la seule présence de défauts Cu ou Au respectivement, pour l'alliage Cu_3Au ordonné : on voit que ces courbes ne rendent pas compte de l'allure expérimentale de $\sigma_d(E)$, et en particulier du changement de pente vers 0,9 MeV. D'autre part, il apparaît clairement de la figure 34b que le seuil observé aux alentours de E = 0,4 MeV ne peut correspondre à un déplacement de primaires d'or, puisque cela conduirait à une énergie de seuil de déplacement $E_d^{Au} \cong 6$ eV, valeur qui semble peu réaliste. Ce seuil conduit par contre à une valeur raisonnable ($\cong$ 20 eV) pour E_d^{Cu}.

Enfin, on voit que la "queue" qui apparaît entre 0,5 et 0,9 MeV sur la courbe calculée $\sigma_d^{Au}(E)$ pour $E_d^{Au} \simeq 18$ eV, et qui est due au déplacement d'atomes d'or par l'intermédiaire de primaires de cuivre, correspond à une section efficace beaucoup trop faible pour rendre compte de la courbe expérimentale.

Des conclusions semblables ont été obtenues pour CuAu ordonné.

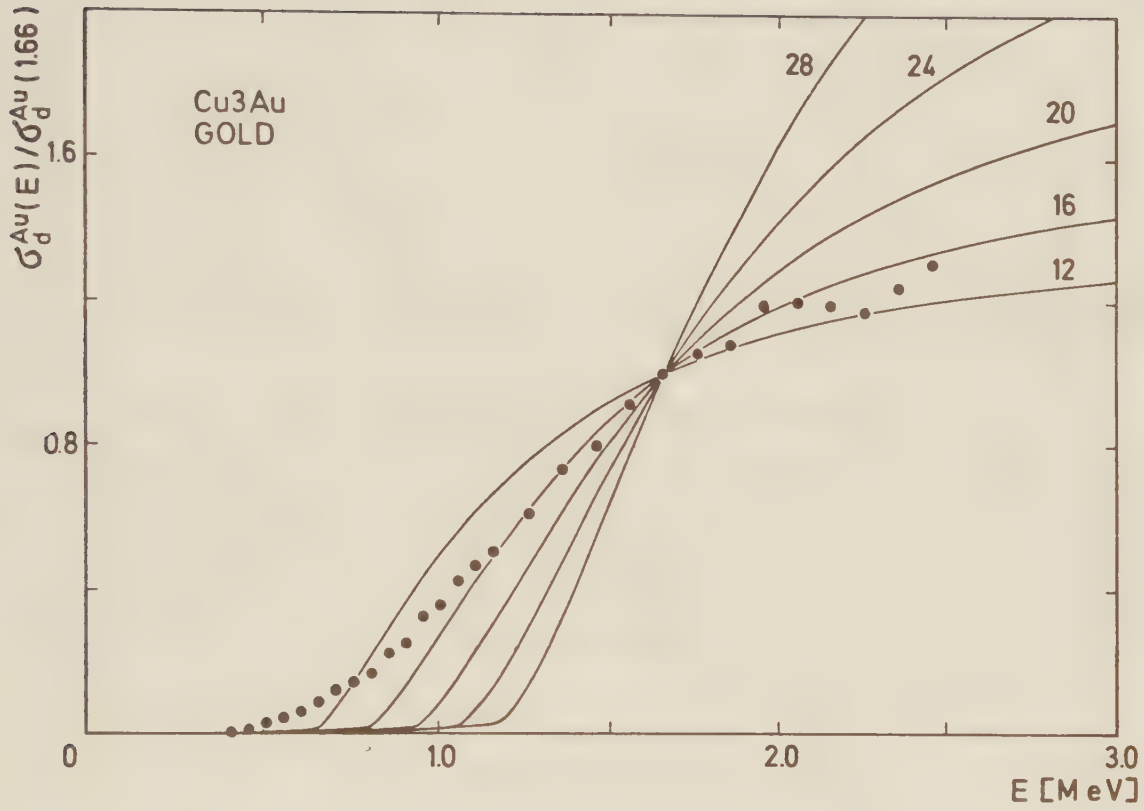
b) Toujours dans l'hypothèse d'un seul type d'atome déplacé (le cuivre), nous avons introduit des effets d'anisotropie de l'énergie de seuil sous forme d'une loi de déplacement à deux marches (figure 35).

Sur la figure 36, on compare les valeurs de $\sigma_d(E)$ mesurées pour Cu_3Au et les courbes calculées avec deux seuils



- Figure 34 a -

Alliage Cu_3Au ordonné. Sections efficaces de déplacement expérimentales comparées aux courbes théoriques, calculées en supposant un seul type d'atomes déplacés avec une loi de déplacement à une marche, en fonction de l'énergie des électrons incidents. Les valeurs expérimentales et calculées sont normalisées à 1,66 MeV. Sections efficaces de déplacement calculées pour différents seuils de déplacement du cuivre : $16 \leq E_d^{Cu} \leq 40$ eV.



- Figure 34 b -

Alliage Cu_3Au ordonné. Même chose que la figure 34 a avec :

$$12 \leq E_d^{Au} \leq 28 \text{ eV}.$$

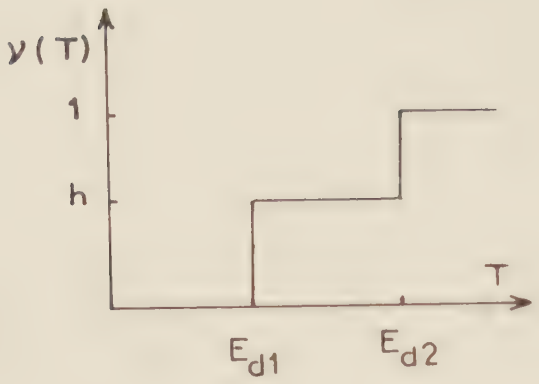


Figure 35

E_{d_1} = 22 eV et E_{d_2} = 40 eV pour la production de défauts Cu et différentes valeurs du paramètre h(défini sur la figure 35)*.

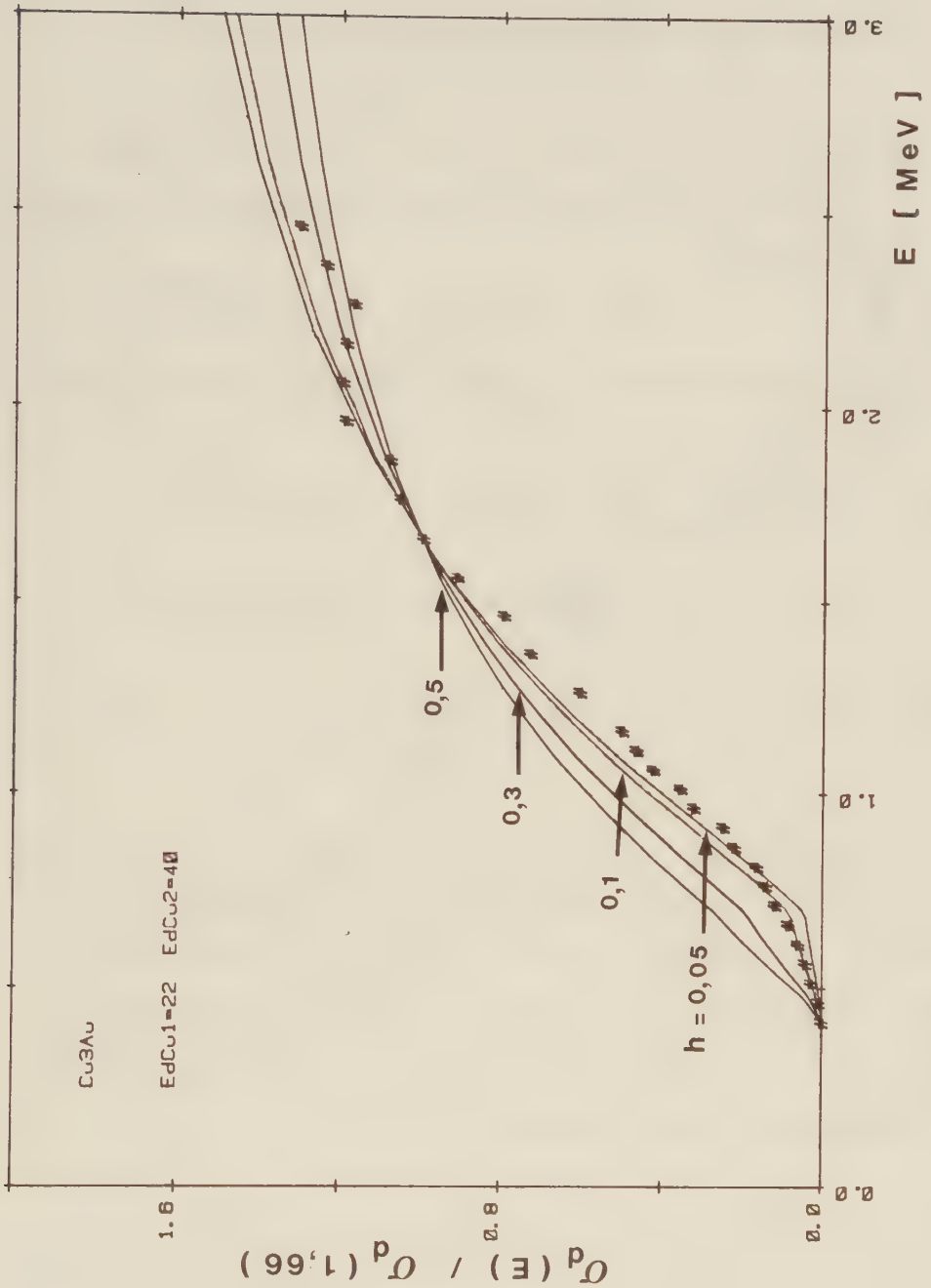
Un accord qualitatif est observé, mais pour h ≅ 0,1. Ceci conduit à une valeur de $\rho_F^{Cu} \cong 25 \times 10^{-4}$ Ω.cm (estimée à partir du point de normalisation), qui semble beaucoup trop grande ; elle est en effet d'un ordre de grandeur supérieure à sa valeur dans le cuivre pur, et environ cinq fois plus élevée que ce que l'on peut attendre de la règle de Lucasson et Walker / 6 / :

$$\rho_F \cong 100 \text{ à } 200\ \rho_{phonons}\ (300\ K)$$

($\rho_{phonons}$ (300 K) vaut environ 3μΩ.cm dans Cu_3Au et CuAu ordonnés, voir tableau III, § II.2).

---

* Ce calcul a été effectué pour la section efficace de déplacements primaires seulement, le calcul du nombre d'atomes dans les cascades étant extrêmement complexe dans le cas d'un seuil à deux marches ; $\sigma_d^{Cu}(E)$ est donc sous-évaluée aux énergies élevées sur les courbes de la figure 36 ; on se limite à analyser les résultats pour E < 1,66 MeV, où la contribution des cascades est négligeable (voir figure 33a) ; les conclusions du § b restent qualitativement valables.



- Figure 36 -

Alliage Cu_3Au ordonné. Sections efficaces de déplacement expérimentales (#) comparées aux courbes calculées avec l'hypothèse d'un seul type d'atome déplacé (le cuivre) et une loi de déplacement à deux marches, pour différentes valeurs de la hauteur de la première marche, h. E_{d1}^{Cu} = 22 eV et E_{d2}^{Cu} = 40 eV.

c) En conséquence, les sections efficaces de déplacements pour les deux types de défauts Cu et Au doivent être prises en compte dans l'ajustement des points expérimentaux.

Pour cela nous avons calculé les courbes théoriques données par l'expression (17 bis) (modèle une marche pour chaque type d'atome) pour les valeurs des 3 paramètres ajustables compris dans les gammes :

$$8 \leqslant E_d^{Cu} \leqslant 40 \text{ eV} \quad ; \quad 8 \leqslant E_d^{Au} \leqslant 44 \text{ eV} \quad ; \quad 0,1 \leqslant U \leqslant 10,0$$

Les meilleurs ajustements pour l'alliage ordonné Cu_3Au ont été obtenus avec :

$$22 \leqslant E_d^{Cu} \leqslant 24 \text{ eV} \quad ; \quad 18 \leqslant E_d^{Au} \leqslant 20 \text{ eV} \quad ; \quad U = 1,0 \pm 0,2$$

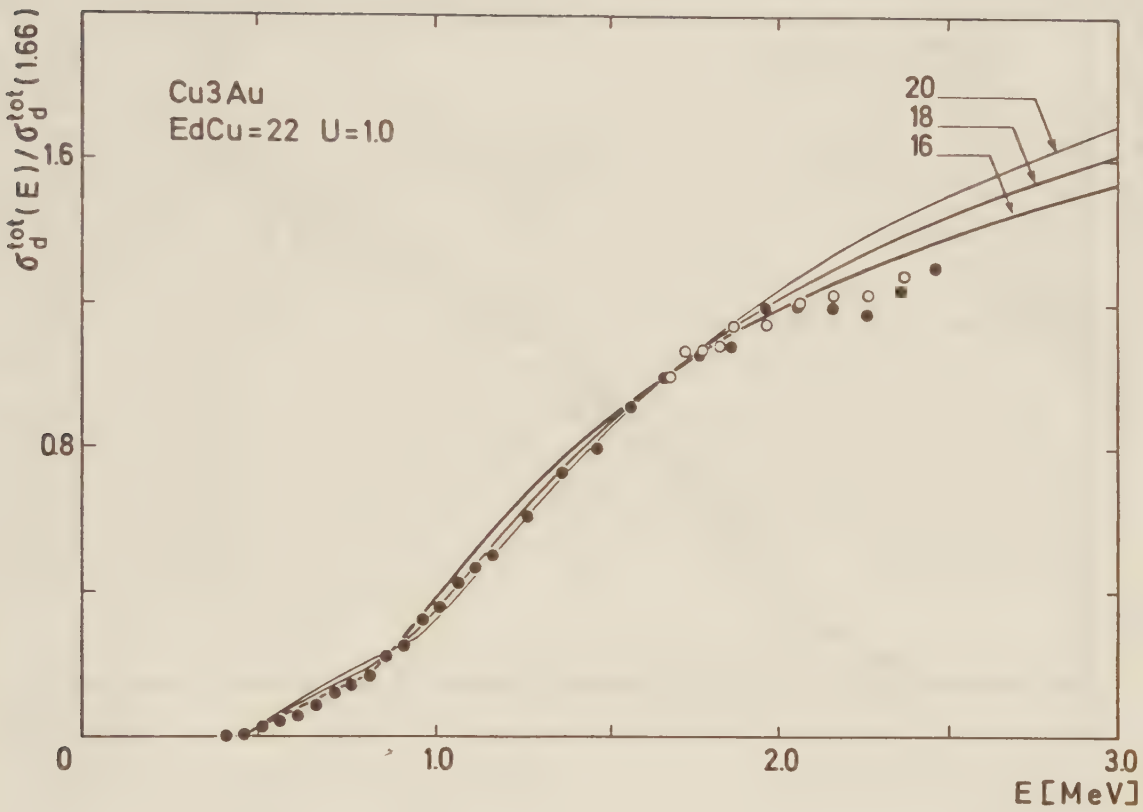
A partir du point de normalisation, nous avons estimé :

$$h^{Cu}{}_{F}\rho^{Cu} \simeq h^{Au}{}_{F}\rho^{Au} \simeq (5,0 \pm 0,5)\ 10^{-4}\ \Omega.cm$$

Sur les figures 37 et 38, on compare pour Cu_3Au les courbes expérimentales et théoriques calculées avec U = 1 et plusieurs valeurs des énergies de seuil E_d^{Cu} et E_d^{Au} déjà mentionnées : la dispersion entre valeurs calculées et mesurées est de l'ordre de 5 % ; l'accord est très bon jusqu'à 1,8 MeV ; pour les énergies plus élevées, les courbes calculées sont toujours au-dessus des points mesurés *.

---

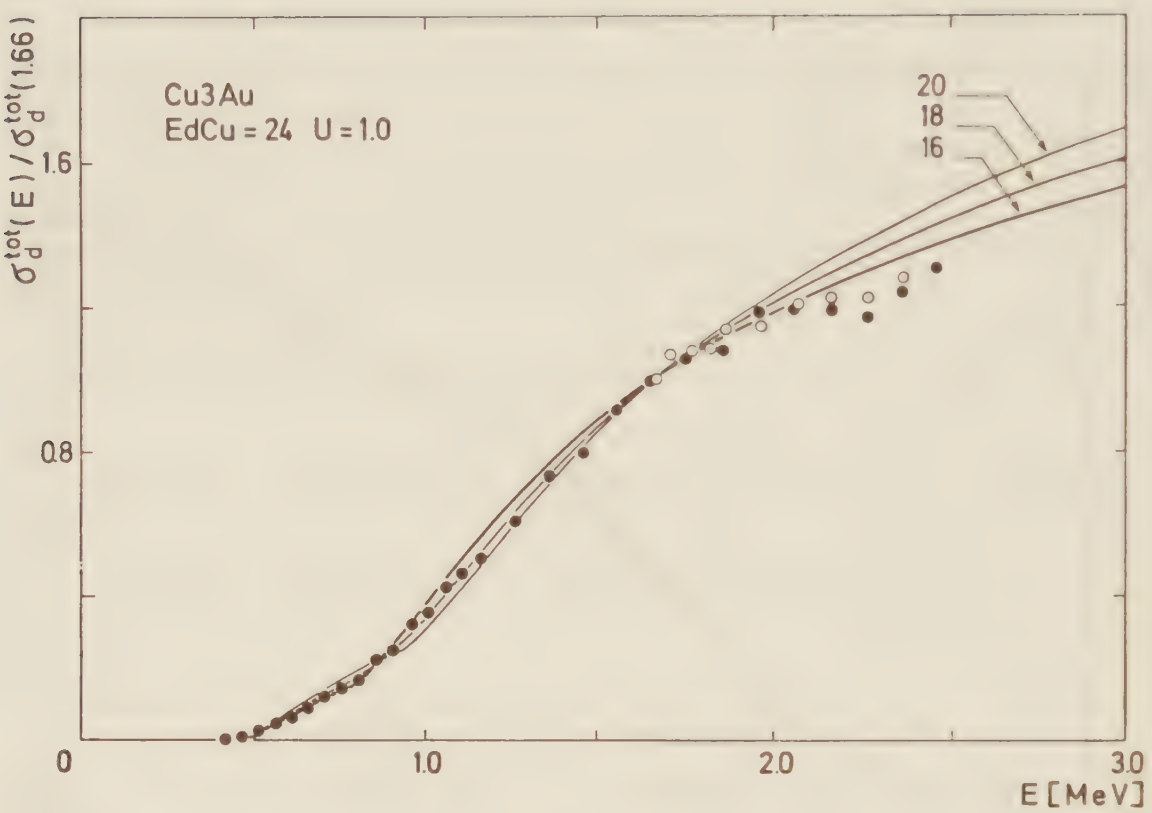
* Rappelons qu'une expérience préliminaire réalisée sur un autre échantillon ordonné Cu_3Au (provenant du lot I, cf. § II.2) / 7 / avait confirmé l'aplatissement des valeurs expérimentales au-delà de 1,8 MeV, comme il est montré sur les figures 37 et 38.



- Figure 37 -

Alliage ordonné Cu_3Au. Sections efficaces de déplacement expérimentales et théoriques, normalisées à 1,66 MeV, en fonction de l'énergie des électrons incidents. Les courbes ont été calculées à partir d'une loi de déplacement à une marche pour $E_d^{Cu} = 22$ eV et $16 \leq E_d^{Au} \leq 20$ eV.

● : ce travail. o : expérience préliminaire /7/ qui confirme l'aplatissement de la courbe expérimentale pour les valeurs au delà de 1.8 MeV.



- Figure 38 -

Alliage ordonné Cu_3Au. Même chose que la figure 37. Courbes calculées pour $E_d^{Cu} = 24$ eV et $16 \leq E_d^{Au} \leq 20$ eV.

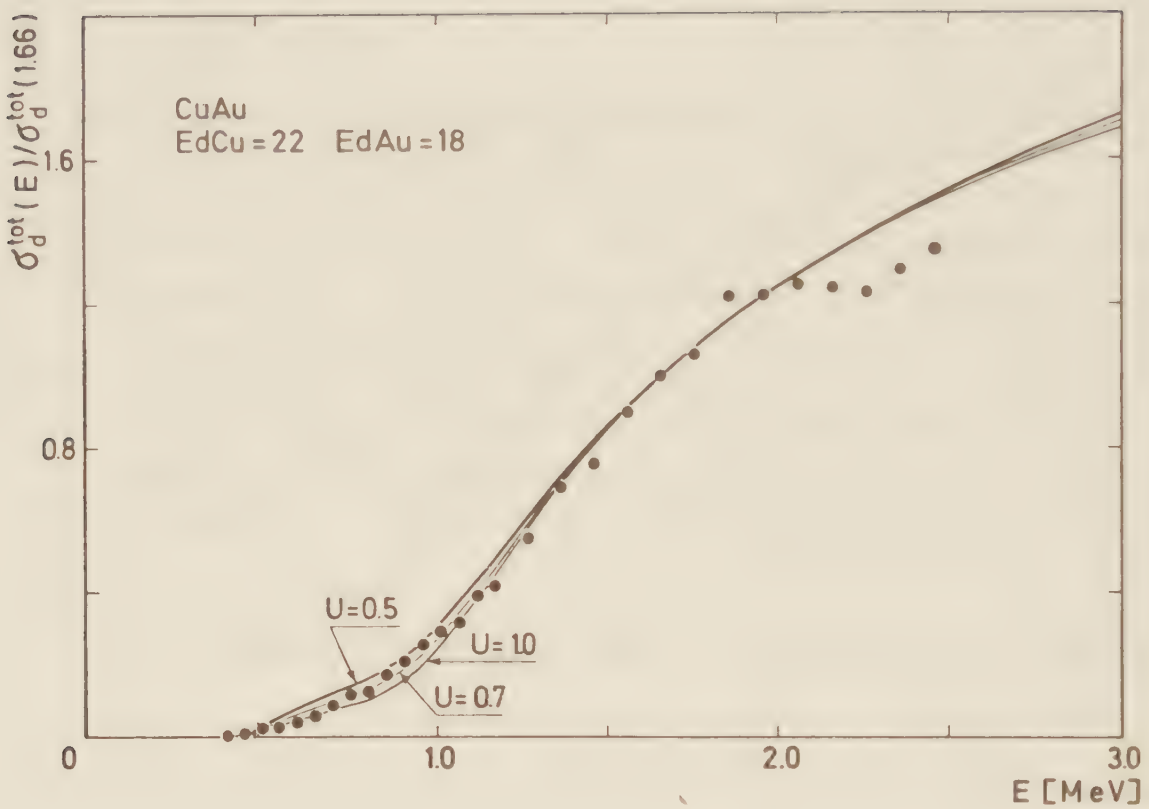
Sur les figures 33a et 33b, nous avions représenté séparément les sections efficaces σ_d^{Cu} et σ_d^{Au} calculées pour les valeurs optimales, $E_d^{Cu} = 22$ eV et $E_d^{Au} = 18$ eV. Nous pouvons conclure que le seuil observé vers 0,4 MeV correspond au déplacement des seuls atomes Cu ; la production des primaires Au ne commence qu'à 0,8 MeV et est responsable du changement de pente des courbes expérimentales $d(\Delta\rho)/d\phi$ en fonction de E observé vers 0,9 MeV.

Pour le cas de l'alliage ordonné CuAu, la courbe expérimentale peut être ajustée avec les mêmes valeurs de E_d^{Cu} et E_d^{Au} déterminées pour Cu_3Au. La figure 39 montre les courbes théoriques obtenues avec $E_d^{Cu} = 22$ eV, $E_d^{Au} = 18$ eV et plusieurs valeurs du paramètre U comprises entre 0,5 et 1,0. A mesure que U augmente, les courbes normalisées sont aplaties, en particulier dans la région des basses énergies. Le meilleur accord est trouvé pour U = 0,7 (au lieu de 1,0 pour Cu_3Au). La valeur du produit $h^{Cu}\rho_F^{Cu}$ nécessaire pour faire coïncider la section efficace calculée et la valeur $d(\Delta\rho)/d\phi$ mesurée à 1,66 MeV est estimée à :

$$h^{Cu}\rho_F^{Cu} = (5 \pm 1)\ 10^{-4}\ \Omega.cm, \text{ d'où } h^{Au}\rho_F^{Au} \simeq 3,5\ 10^{-4}\ \Omega.cm$$

d) La discussion sur les énergies de seuil entreprise plus bas (§ IV.2.1) nous suggère en fait une hauteur de marche h^{Cu} voisine de ce qu'elle est dans le cuivre pur ($h^{Cu} \simeq 0,6$). Aux énergies électroniques de 2 MeV, l'énergie transmise à un primaire cuivre est supérieure à 200 eV : il est raisonnable de penser que pour ces énergies, le cuivre peut être déplacé dans toutes les directions et $\nu^{Cu}(T) = 1$. Il paraît donc nécessaire de raffiner les courbes calculées en introduisant des fonctions de déplacement $\nu^i(T)$ plus réalistes. Mais plusieurs problèmes se posent alors :

- les expressions $n_{ij}(T_i)$ du nombre d'atomes dans les cascades présentées au § IV.1.2 ne sont plus valables si $\nu_i(T)$ n'est plus une fonction à une marche. On est donc amené à considérer seulement la contribution des primaires, ce qui limite les ajustements aux énergies E < 1,5 MeV, où la contribution des cascades est faible .



- Figure 39 -

Alliage ordonné CuAu. Sections efficaces de déplacement expérimentales et théoriques, normalisées à 1.66 MeV, en fonction de l'énergie des électrons incidents. Les courbes sont calculées pour les énergies de seuil : E_d^{Cu} = 22 eV, E_d^{Au} = 18 eV et plusieurs valeurs du paramètre $U = h^{Au}\rho_F^{Au} / h^{Cu}\rho_F^{Cu}$ = 0,5 ; 0,7 ; 1,0 .

- d'autre part, introduire une loi $\nu_i(T_i)$ à deux marches pour chaque type d'atome i composant l'alliage, signifie avoir beaucoup plus de paramètres à fixer : E^i_{d1}, E^i_{d2}, h^i (hauteur relative de la première marche), pour i = Cu et Au, ce qui peut conduire à des résultats sans signification physique.

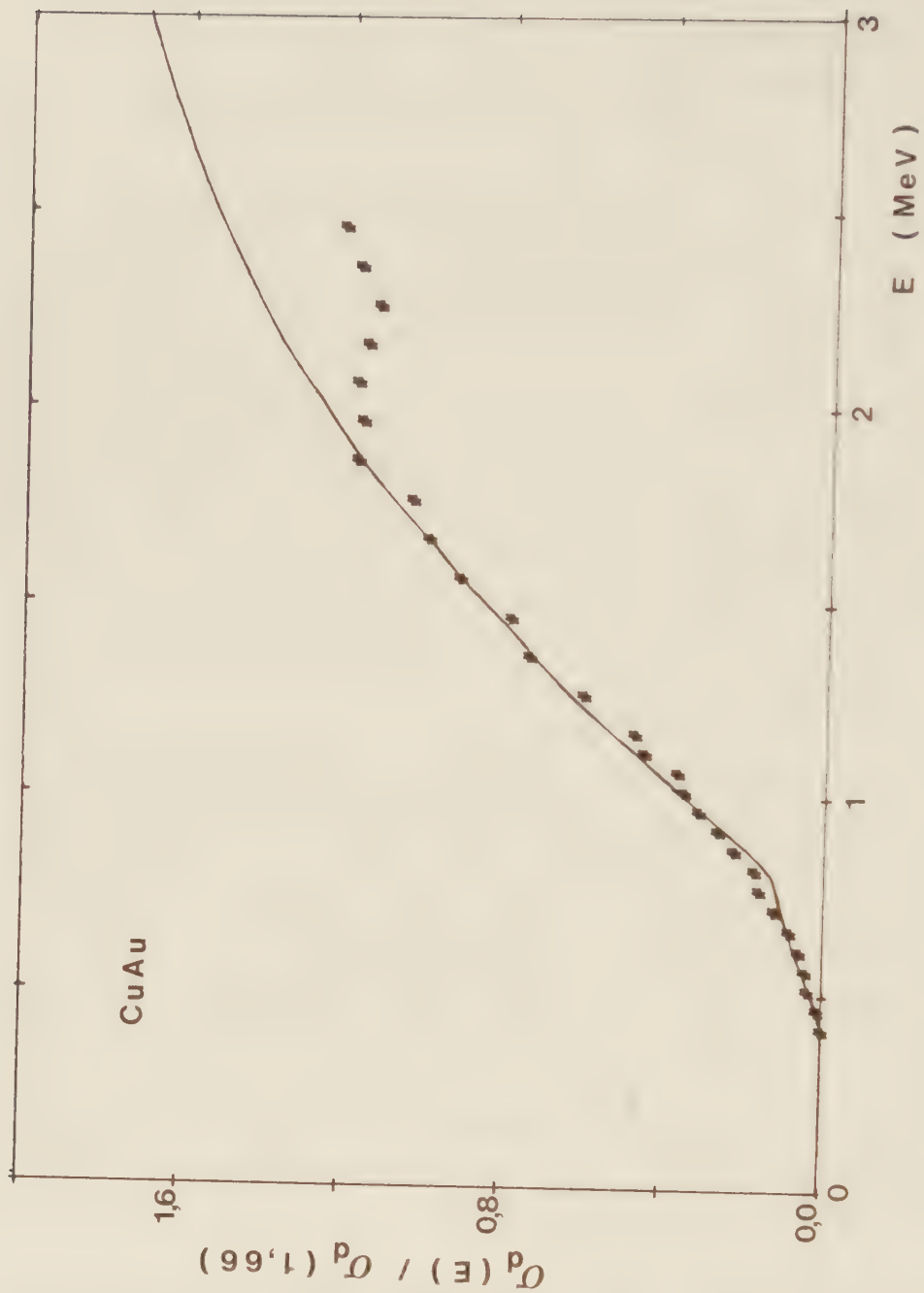
Néanmoins, nous avons fait quelques calculs avec une fonction $\nu^{Cu}(T)$ à deux marches de hauteurs $h^{Cu} \simeq 0,6$ ($E^{Cu}_{d1} \simeq 22$ eV) et $1 - h^{Cu}$ ($E^{Cu}_{d2} \gtrsim 40$ eV d'après les résultats du § b ci-dessus) et une fonction $\nu^{Au}(T)$ à une marche de hauteur h^{Au}. Les résultats de ces calculs, fragmentaires pour le moment, suggèrent que les résultats du § c ci-dessus concernant la production de défauts Au restent valables ; les barres d'erreur sur $U = h^{Au}\rho^{Au}_F / h^{Cu}\rho^{Cu}_F$ et sur E^{Au}_d sont légèrement modifiées, surtout dans Cu_3Au ordonné pour lequel nous estimons : $0,7 < U < 1,2$ et $18 < E^{Au}_d < 22$ eV. La raison de cette faible influence de la deuxième marche de ν^{Cu} tient à ce que la section efficace $\sigma^{Cu}_d(E, E^{Cu}_{d2})$ décroît rapidement quand E_{d2} augmente / 5 /.

Nous avons d'autre part pu montrer que l'introduction d'une loi à deux marches pour l'or (en conservant une loi à une marche pour le cuivre) n'améliore pas la qualité de l'ajustement aux hautes énergies. Ceci se voit bien sur la figure 40 pour CuAu, où les paramètres choisis sont $E^{Cu}_d = 22$ eV, $h^{Cu} = 1$, $E^{Au}_{d1} = 16$ eV (hauteur $h^{Au} = 0,5$), $E^{Au}_{d2} = 36$ eV (hauteur $1-h^{Au} = 0,5$), $U = \rho^{Au}_F/\rho^{Cu}_F = 1$.

En fait l'absence de changement de pente dû à E^{Au}_{d2} dans les courbes observées suggère que, dans l'hypothèse d'un seuil à deux marches pour l'or, $E^{Au}_{d2} \gtrsim 80$ eV.

IV.1.4 - Comparaison entre courbes théoriques et expérimentales $\sigma_d(E)$: alliage désordonné Cu_3Au.

La courbe de production $\sigma_d(E)$ ressemble à celle de Cu_3Au ordonné, mais le changement de pente vers 0,9 MeV et l'aplatissement aux hautes énergies sont moins marqués. Compte tenu de la dispersion des points expérimentaux et des barres d'erreur, nettement plus importantes que dans le cas des alliages ordonnés, nous nous sommes limités à comparer $\sigma_d(E)$ aux courbes calculées à partir de l'expression de la formule



- Figure 40 -

Alliage CuAu ordonné. Sections efficaces de déplacement expérimentales (#) comparées aux valeurs calculées avec une loi de déplacement à une marche pour les défauts Cu et une loi de déplacement à deux marches pour les défauts Au. Les paramètres utilisés sont : $E_d^{Cu} = 22$ eV, $h^{Cu} = 1$, $E_{d_1}^{Au} = 16$ eV (hauteur $h^{Au} = 0,5$), $E_{d_2}^{Au} = 36$ eV (hauteur $1-h^{Au} = 0,5$), $U = \rho_F^{Au}/\rho_F^{Cu} = 1$. Les contributions des cascades ($n_{ij}(T)$) n'ont pas été prises en compte dans σ_d^{Au}.

(17) (§ IV.1.1). La comparaison suggère $E_d^{Cu} \cong 20$ à 22 eV, et une valeur de U faible, inférieure à 0,5, quelque soit E_d^{Au} ; ce dernier paramètre n'a pas pu être déterminé, la valeur la plus probable, d'après l'allure des courbes, semblant encore de l'ordre de 18 eV.

La valeur apparente de la résistivité spécifique des paires de Frenkel de Cu, estimée à partir du point de normalisation, vaut :

$$h^{Cu} \rho_F^{Cu} \simeq (3 \pm 1)\ 10^{-4}\ \Omega.cm$$

IV.1.5 - Energies minimales de création de défauts dans les alliages or-cuivre : récapitulation

Au § III.2.3, nous avions déterminé les énergies électroniques minimales pour créer des défauts à 20 K dans Cu_3Au et CuAu ordonné et désordonné. Au vu de la discussion ci-dessus, il est clair qu'il s'agit du seuil de déplacement des atomes de cuivre. Nous avons donc reporté sur le tableau VII les valeurs $E_{d_{min}}^{Cu}$ (20 K) qui en sont déduites.

Les valeurs $E_{d_{min}}^{Cu}$ ainsi déterminées, sont un peu plus faibles que les valeurs E_d^{Cu} (20 K) déduites de l'ajustement global des courbes $\sigma_d(E)$; une différence pareille a été observée dans les métaux purs : elle tient à ce que la fonction déplacement $\nu(T)$ n'est pas une pure marche d'escalier mais est étalée autour de E_d (voir figure 9b). L'ajustement des courbes $\sigma_d(E)$ permet de déterminer la valeur moyenne E_d, alors qu'on observe un certain endommagement à partir de $E_{d_{min}} < E_d$.

Tout récemment, lors de la rédaction de ce travail, Hameed et al. / 19 / ont publié deux articles dans lesquels ils ont déterminé à 300 K dans un microscope électronique :

TABLEAU VII

Seuils (eV) / Alliages	$E_{d_{min}}^{Cu}$ (20K)	E_d^{Cu} (20K)	E_d^{Cu} (300K)	$E_d^{O\to D}$, $E_d^{D\to O}$
Cu_3Au ordonné	20,8 ± 1 (lot II) 18,6 ± 1 (lot I)	22 à 24 (lot II)	∿ 16,5 / 19 /	$E_d^{O\to D}$ ∿ 14,8 /19/ (125K)
Cu_3Au désordonné	17,5 ± 1 (lot I)	20 à 22 (lot I)	∿ 17,7 / 19 /	$E_d^{D\to O}$ ∿ 13,7 /19/ (160K, 300K)
CuAu ordonné	19,8 ± 1 (lot II) ∿ 18,5 (lot I)	22 à 24 (lot II)		
CuAu désordonné	∿ 18,5 (lot I)			

Remarque : par suite de la plus faible épaisseur des échantillons du lot I, les énergies de seuil minimales $E_{d_{min}}^{Cu}$ (20K) mesurées sur ces échantillons semblent plus fiables que celles mesurées à partir des échantillons du lot II (voir § III.2.3.).

- les énergies de seuil de déplacements E_d^{Cu} (300 K) dans Cu_3Au ordonné et désordonné, par apparition et croissance de boucles de dislocations.

- les énergies de mise en désordre $E_d^{O \to D}$ (dans Cu_3Au ordonné) et de mise en ordre $E_d^{D \to O}$ (dans Cu_3Au désordonné), par variation dans le temps des intensités des taches de surstructure.

Ces valeurs sont également reportées sur le Tableau VII. Elles appellent les observations suivantes :

a) Les valeurs E_d^{Cu} (300 K) sont nettement plus faibles que les E_d^{Cu} (20 K) que nous avons déterminées, alors que l'erreur associée à la méthode de Hameed est plutôt une surévaluation de E_d^{Cu}. Il s'agit en fait certainement d'une décroissance de E_d^{Cu} avec la température, car cette différence est comparable à celle observée dans le cuivre métallique (de 17,5 eV à 77 K à 13 eV à 300 K / 22 /).

b) Les valeurs de $E_d^{O \to D}$ et $E_d^{D \to O}$ sont voisines de celles de E_d^{Cu} (300 K) ; le déplacement du cuivre s'accompagne de phénomènes de mise en ordre-désordre.

IV.2 - Discussion

IV.2.1 - Energies de seuil de déplacement des alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu

La détermination des courbes expérimentales $d(\Delta\rho)/d\phi = f(E)$ pour les différents alliages examinés a été effectuée à 20 K. Il faut remarquer que d'après les courbes de recuit reportées dans les Chapitres III et V, les présentes irradiations à 20 K n'ont pas lieu dans un stade de recuit.

Les énergies de seuil de déplacement déterminées pour les atomes de Cu dans Cu_3Au et CuAu ordonnés ($E_d^{Cu} \simeq 22$ eV, $E_{d_{min}}^{Cu} \simeq 18$ à 19 eV) sont comprises dans la gamme de valeurs mesurées pour le cuivre pur polycristallin (19 à 23 eV) / 8, 9 / ; elles sont aussi voisines des déterminations récentes de King et al. / 10 / effectuées sur des monocristaux de Cu ($E_{d_{min}}$ = 18 à 22 eV ; voir figure 9b).

Par contre, le seuil trouvé pour l'or ($\simeq$ 18 eV) est beaucoup plus petit que celui mesuré dans Au pur (36 à 40 eV) / 11, 12 /, ainsi que dans les autres métaux lourds c.f.c. comme Pt ($\sim$ 35 eV) / 13 / et Ir ($\sim$ 46 eV) / 14 /.

D'un point de vue qualitatif, l'énergie de seuil élevée des métaux lourds, comme l'or, peut être expliquée par le potentiel répulsif très dur entre paires d'atomes voisins, dû au grand nombre d'électrons de coeur.

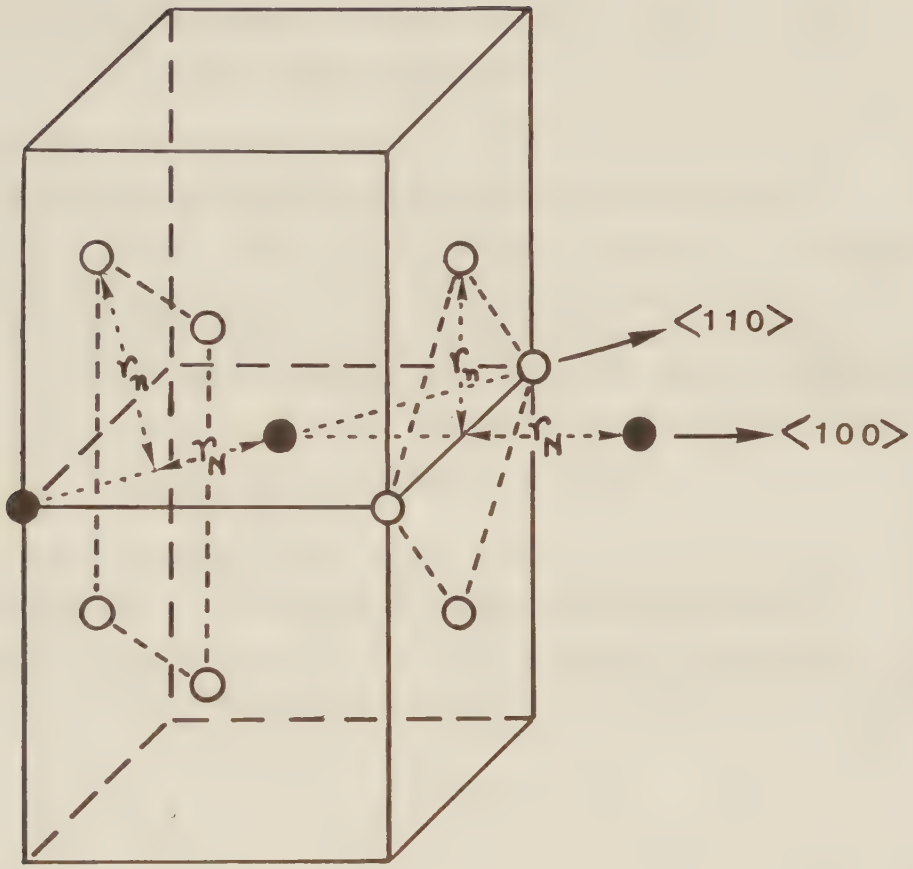
En effet, on peut exprimer de manière simple l'énergie de seuil de déplacement dans un métal en fonction de potentiels interatomiques. Lors de son déplacement dans une rangée cristallographique simple (processus de focalisation), l'atome doit franchir une fenêtre constituée de n atomes et pour celà doit avoir une énergie supérieure à l'énergie de col V_r, que l'on pourra écrire :

$$V_r = m\, V(r_N) + n\, V(r_n)$$

où

- r_n est la distance entre la position de col et les atomes de la fenêtre,
- r_N la distance entre la position de col et l'atome suivant de la rangée.

Le facteur m tient compte du recul de ce dernier : il est généralement pris égal à 1 pour la direction <100> et à 0,5 pour la direction compacte <110> dans un cristal c.f.c. Le



- Figure 41 -

Représentation schématique des configurations atomiques trouvées par un atome se déplaçant selon les directions <110> et <100>.

facteur n est égal à 4 pour les déplacements selon <100> et <110> (voir figure 41).

Pour obtenir l'énergie de seuil de déplacement il faut tenir compte du fait qu'une séquence d'au moins p remplacements est nécessaire pour obtenir une paire de Frenkel stable (p = 2 et p = 4 pour les remplacements selon <100> et <110> respectivement, d'après /27/).

En première approximation on peut dire que l'énergie transmise à l'atome suivant de la rangée (distant de r_N) est conservée par la chaine de remplacements, tandis que celle transmise aux atomes de la fenêtre est dissipée dans le cristal. On peut alors écrire l'énergie de seuil de déplacement comme :

$$E_d = m \cdot V(r_N) + p.n.V(r_n) \qquad (23)$$

Sur ces bases, un modèle semi-empirique dû à Jung / 15 /, utilisant des potentiels répulsifs interatomiques de type Born-Mayer : $V(r) = A\, e^{-r/\rho}$, a permis d'exprimer avec un accord raisonnable pour tous les métaux de structure simple :

$$E_d = 0{,}022\ B\ r_1\ e^{1{,}18\ r_1}$$

où r_1 est la distance entre premiers voisins (en Å) et B le module de compressibilité (10^{10} Pa). Cu et Au ayant des compressibilités voisines (B = 13,7 et 17,3 10^{10} Pa respectivement) et des paramètres de Born-Mayer ρ voisins ($\cong$ 0,32 Å), la différence entre leurs seuils de déplacement est surtout due au facteur r_1. En effet, ce dernier est directement lié à la valeur de l'énergie de répulsion A de Born-Mayer ($A \cong \sqrt{9/8}\ \rho^2\ r_1\ B\ e^{r1/\rho}$), qui est très approximativement proportionnelle au nombre d'électrons de coeur Z-1 (Cu : r_1 = 2,55 Å, Z-1 = 28 ; Au : r_1 = 2,88 Å, Z-1 = 78).

a) Déplacements des atomes de cuivre

Dans le cas du cuivre pur, la fonction de déplacement $\nu(T)$ déterminée expérimentalement montre une première marche centrée vers 25 eV (voir § I.3.1 et figure 9b), correspondant aux seuils selon les directions de déplacements faciles <100> et <110>.

Dans les directions compactes <110>, les déplacements atomiques se font par un processus de focalisation directe (voir figure 8, § I.3.1), c'est-à-dire que le déplacement est gouverné par les potentiels répulsifs entre atomes Cu-Cu de la même rangée ; un calcul à partir de potentiels interatomiques de type Born-Mayer a montré en effet que dans ce cas, E_d dépend très peu des potentiels des atomes des rangées parallèles voisines / 9 /.

Dans les structures ordonnées de Cu_3Au et CuAu, on trouve respectivement 4 et 2 rangées <110> (sur 6 au total) composées seulement d'atomes de Cu ; pour ces rangées on peut attendre, sur la base des arguments ci-dessus, un seuil voisin de celui de Cu pur. Sur les autres rangées <110> alternent des atomes de masses très différentes : Cu-Au-Cu-Au ... ; d'après les simulations à l'ordinateur effectuées par Vineyard / 16 / pour Cu_3Au ordonné, des déplacements atomiques focalisés selon ces rangées alternées sont pourtant possibles à partir d'énergies de l'ordre de 25 eV*, proches de l'énergie de seuil <110> du cuivre pur.

D'autre part, un atome de Cu se déplaçant selon les directions non compactes <001> doit franchir la barrière de potentiel de quatre atomes constituant une fenêtre carrée, comme montré sur la figure 41. Dans ce cas l'énergie de seuil est

---

* Ces résultats numériques ont été confirmés par les expériences récentes de Hameed et al. / 19 / qui montrent que dans Cu_3Au ordonné l'énergie de seuil de déplacement du cuivre est très voisine de l'énergie de seuil de mise en désordre, probablement par chocs focalisés de rangées compactes Cu-Au-Cu-Au <110>.

gouvernée principalement par l'interaction entre l'atome situé au col de potentiel et les atomes de la fenêtre : on a alors la "focalisation assistée" (voir figure 8E). Dans les alliages Cu_3Au et CuAu, les rangées <100> sont toutes composées d'atomes de même nature ; pour un atome de Cu se déplaçant, la configuration de la fenêtre est constituée soit de 4 Cu (une direction sur trois dans Cu_3Au), soit 2 Cu et 2 Au, ou 4 Au (une direction sur trois dans CuAu). Dû au fort potentiel répulsif de l'or, l'énergie de col sera plus élevée dans les deux derniers cas, et le déplacement plus difficile.

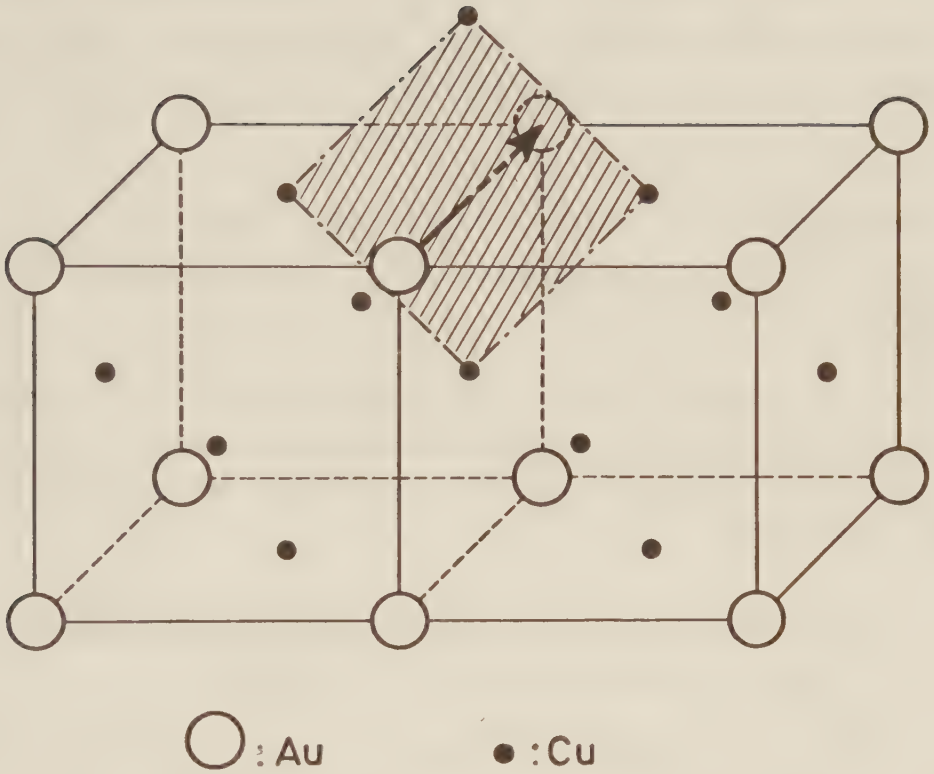
En conclusion, les deux alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu devraient présenter à peu près la même énergie de seuil E_d^{Cu} que le cuivre pur, comme nous l'avons observé expérimentalement ; pour la hauteur de la première marche de la loi de déplacement $\nu_{Cu}(T)$, nous prévoyons une valeur proche de celle de Cu pur ($h^{Cu} \simeq 0,6$) dans le cas de Cu_3Au, mais plus faible dans le cas de CuAu.

b) Déplacement des atomes d'or

Dans l'or pur, les déterminations des énergies de seuil de déplacement en fonction des directions cristallographiques ont montré l'absence d'anisotropie dans la vitesse de production de défauts / 11, 12 / ; le seuil mesuré vaut 36 à 40 eV, aussi bien dans des mono- que des polycristaux.

La valeur de E_d^{Au} déterminée dans le présent travail pour les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu est beaucoup plus faible que celle de l'or pur.

On pourrait donc se demander si l'abaissement du seuil apparent de l'or dans ces alliages (comparés au métal) ne peut être dû à l'effet des collisions indirectes par les primaires Cu. En effet, si l'on suppose $E_d^{Au} = 40$ eV comme dans le métal, l'énergie minimale d'un primaire de cuivre pour le déplacer est $E_d^{Au}/\lambda = 54$ eV, ce qui correspond à une énergie électronique de 850 keV, très voisine de celle où est observé le changement de pente des courbes $\sigma_d(E)$. Néanmoins, les courbes des figures 33b et 34b nous montrent que dans le cadre des approximations du modèle de Lesueur, ceci ne peut rendre compte des sections efficaces observées ; le déplacement des primaires Au avec un



- Figure 42 -

Représentation schématique du déplacement d'un atome d'or selon la direction <100> dans la structure Cu_3Au ordonnée ; l'atome d'or doit franchir une barrière constituée de quatre atomes de cuivre.

seuil de l'ordre de 30 à 40 eV se traduirait par un changement de pente brutal de $\sigma_d(E)$ vers une énergie électronique de 1,5 MeV qui n'est pas observé.

Nous avons donc cherché un autre type d'explication pour l'abaissement de E_d^{Au} par rapport au métal pur, en remarquant que dans les alliages étudiés, le déplacement de l'atome d'or dans les directions de type <100> est spécialement favorable. Dans Cu_3Au, la fenêtre est constituée de 4 atomes de cuivre (voir figure 42), alors que dans CuAu il s'agit soit de 4 atomes de Cu (direction [001]), soit de 2 Cu et 2 Au (directions [100] et [010]); dans tous les cas le col de potentiel est plus bas que dans le métal Au pur, expliquant ainsi un abaissement de E_d^{Au}.

On s'attendra donc dans ces alliages à une forte anisotropie de E_d^{Au} (contrairement à l'or pur), qui doit se traduire par l'utilisation d'une loi de déplacement $\nu_{Au}(T)$ sensiblement inférieure à 1.

IV.2.2 - Résistivité spécifique des défauts de Frenkel dans les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu.

a) Pour l'alliage ordonné Cu_3Au, nous avons déterminé des valeurs voisines pour le produit des résistivités spécifiques de défauts par les hauteurs de la première marche de la fonction de déplacement :

$$h^{Cu}\ \rho_F^{Cu} \simeq h^{Au}\ \rho_F^{Au} \simeq 5 \times 10^{-4}\ \Omega.cm$$

Si l'on admet une hauteur de première marche h^{Cu} proche de celle observée pour le cuivre pur, $h^{Cu} \simeq 0{,}6$ à $0{,}7$, comme le suggèrent les arguments précédents (§ IV.2.1), on déduit une résistivité spécifique de défaut : $\rho_F^{Cu} \simeq 8 \times 10^{-4}\ \Omega.cm$.

Les expériences de recuit qui seront discutées au § IV.2.4. semblent indiquer qu'il n'existe dans Cu_3Au ordonné qu'un seul type d'interstitiel en dessous de 100 K, vraisemblablement l'interstitiel dissocié Cu-Cu <100>. Dans cette hypothèse il n'y aurait qu'une seule résistivité spécifique de défaut ρ_F^{Cu}. Nous admettrons donc que $\rho_F^{Au} \simeq \rho_F^{Cu} \simeq 8.10^{-4}\ \Omega.cm$

ce qui parait de toutes façons raisonnable compte tenu de la structure électronique très semblable de l'or et du cuivre. On en déduit $h^{Cu} \simeq h^{Au}$ pour ce composé.

Ces valeurs de résistivités spécifiques de défauts, $\sim 8 \times 10^{-4} \Omega.cm$ satisfont qualitativement à la règle de Lucasson et Walker / 6 / puisque la résistivité de phonons des alliages ordonnés Cu_3Au à température ambiante est de l'ordre de 3 $\mu\Omega.cm$ (voir Tableau III, chapitre II et Tableau IX, chapitre V).

b) D'autre part, l'ajustement optimal pour CuAu nous a permis d'estimer pour $h^{Cu}\ \rho_F^{Cu}$ une valeur voisine de celle obtenue pour Cu_3Au ; par contre, la résistivité apparente associée aux défauts Au, $h^{Au}\ \rho_F^{Au} \simeq 3,5 \times 10^{-4}\ \Omega.cm$ est plus faible que dans Cu_3Au. La discussion du § IV.2.1. sur les anisotropies d'énergie de seuil, et les arguments de structure électronique présentés ci-dessus suggèrent les valeurs suivantes : $h^{Cu} \lesssim 0,6$; $\rho_F^{Cu} \simeq \rho_F^{Au} \gtrsim 8 \times 10^{-4}\ \Omega.cm$; $h^{Au} \lesssim 0,4$.

L'application de la règle de Lucasson et Walker à CuAu ordonné (pour lequel $\rho_{phonons}$ (300 K) a la même valeur que pour Cu_3Au ordonné) nécessite que l'on ne s'écarte pas trop des valeurs limites indiquées ci-dessus .

IV.2.3 - Le problème des défauts d'antistructure créés par irradiation aux électrons dans Cu_3Au et CuAu ordonnés

La méthode de calcul des sections efficaces de déplacement présentée au § IV.1.2 donne le nombre total d'atomes déplacés sans correction pour tenir compte des recombinaisons spontanées ; celles-ci sont sources de défauts d'antistructure puisqu'un atome A peut se recombiner avec une lacune sur le sous-réseau β . L'erreur introduite dans ce cas doit être du même ordre de grandeur que la recombinaison spontanée dans les métaux purs irradiés à faible dose, qui atteint seulement quelques pourcents / 17 /.

D'autre part, la méthode utilisée néglige aussi la création de défauts d'antistructure par des séquences de collisions de remplacements(focalisation), mécanisme qui s'est révélé très efficace dans la production de désordre sous irradiation aux neutrons des alliages ordonnés c.f.c. / 18 / (voir § I.4.1).

L'existence de tels mécanismes lors d'irradiations aux électrons est probable puisque Hameed et al. / 19 / ont très récemment montré que le seuil pour désordonner Cu_3Au à l'aide du faisceau d'un microscope électronique est très voisin du seuil de création de paires de Frenkel E_d^{Cu} (voir § IV.1.5).

Une évaluation de la section efficace de création de défauts d'antistructure n'existe pas pour les alliages or-cuivre, mais a été effectuée pour le composé Zr_3Al, de structure cristallographique $L1_2$ (isomorphe de Cu_3Au) par Carpenter et Schulson / 20 /. Ces auteurs ont mesuré sous irradiation aux électrons de 1 MeV à 320 K (dans un microscope électronique) la variation du paramètre d'ordre à longue distance S par l'affaiblissement de l'intensité des taches de surstructure : S suit approximativement la loi $dS/dt = - K J_o S$, où $K = 2\,(dpa)^{-1}$ (dpa : nombre de déplacements par atome) et J_o est le flux instantané. Pour une dose totale de 7.10^{18} e/cm^2, comparable à celle de nos expériences, la concentration de paires de Frenkel créées est de $\simeq 1.10^{-3}$ dpa et la variation du paramètre d'ordre est $\Delta S/S \cong - 2.10^{-3}$; la concentration de défauts d'antisite peut être estimée à partir d'une relation explicitée au Chap. V (§ V.2.3) :

$$C_{AS} = - \frac{3}{8} \frac{\Delta S}{S} \cong 7{,}5\ 10^{-4} :$$

elle est du même ordre que la concentration de paires de Frenkel.

D'autre part, en appliquant la relation de Muto (cf. § I.1.2) :

$$\rho\,(S) = \rho_{S=0} - S^2\,(\rho_{S=0} - \rho_{S=1}) \qquad (3)$$

dans la limite des faibles concentrations, la résistivité des défauts d'antisite ramenée à une concentration unité peut être estimée à $0,5.10^{-4}$ Ω.cm, soit un ordre de grandeur plus faible que celle des paires de Frenkel.

En conclusion, la contribution des défauts d'anti-structure créés par l'irradiation aux courbes $d(\Delta\rho)/d\phi$ est faible, de l'ordre de 10 %, pour Cu_3Au ; la similitude de comportement nous fait postuler un résultat voisin pour CuAu.

Ce résultat est confirmé par les courbes de recuit de Cu_3Au. Le premier stade important observé, autour de 70 K, aussi bien après irradiation à 0,66 MeV qu'à 2,36 MeV (très semblable au stade I_{DE} du Cu pur), suggère qu'au moins 80 % de l'accroissement de résistivité sous irradiation aux électrons est dû à la création des lacunes et interstitiels et non pas au désordre introduit.

IV.2.4 - Configuration et migration de l'auto-interstitiel dans les alliages or-cuivre ordonnés

Par analogie avec les métaux purs c.f.c., nous pouvons imaginer dans le cas des alliages or-cuivre ordonnés, trois types d'interstitiels dissociés <100> : Cu-Cu, Cu-Au, Au-Au.

La similitude entre les courbes de recuit de Cu_3Au et du cuivre pur en-dessous de 100 K suggère la possibilité d'avoir cette configuration pour l'interstitiel, au moins pour cet alliage-là. En effet, après irradiation aux électrons de 0,66 MeV, le pourcentage de recuit à 100 K de Cu_3Au ordonné, 80 %, est voisin de celui du cuivre pur (∿ 85 % / 21 /). D'autre part, l'énergie de migration trouvée par Gilbert et al. / 23 / pour le stade de recuit à 75 K de Cu_3Au ordonné, 0,2 eV, est en accord avec un stade de migration d'interstitiel (0,12 eV dans le cuivre pur / 26 /).

Nous attribuerons donc le petit stade de recuit observé vers 30-40 K dans Cu_3Au à un recuit de paires proches (type I_{ABC}), et le grand stade vers 70 K à la migration à grande distance de l'interstitiel (type I_{DE}). Ceci est confirmé par le fait que le stade I_{ABC}, à 40 K, apparaît beaucoup mieux après irradiation à faible énergie (0,66 MeV) qu'après irradiation à forte énergie (2,36 MeV) (cf. figure 27).

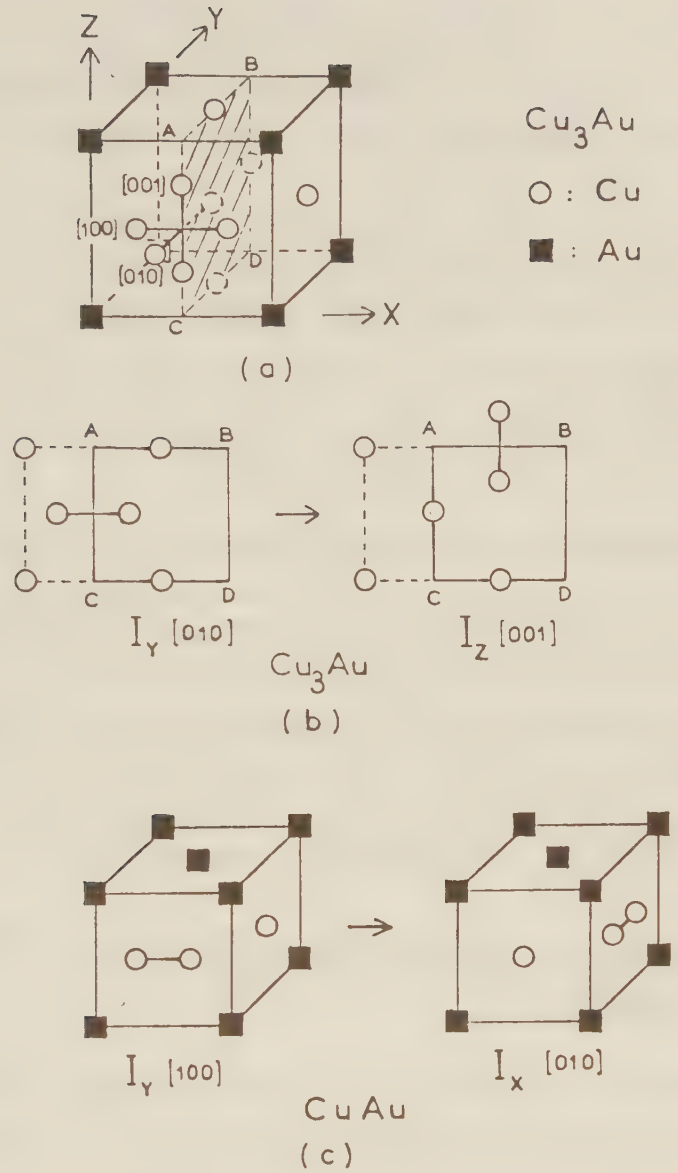
La configuration atomique autour d'un site octaédrique consiste soit en 6 Cu (dans Cu_3Au seulement), soit en 4 Cu et 2 Au, soit en 2 Cu et 4 Au (dans CuAu), mais jamais en 6 atomes d'or. C'est-à-dire qu'un atome Au déplacé de son site a toujours la possibilité de se combiner à un atome de Cu pour former un interstitiel dissocié mixte Au-Cu. Il paraît peu probable, en considérant les effets de taille et de compressibilité, que des interstitiels Au-Au puissent se former.

Deux situations semblent possibles alors, pour des défauts associés à l'or :

- Interstitiels dissociés Cu-Au.
- Un interstitiel Au qui prend la place d'un atome Cu, produisant, d'une part un défaut d'antistructure et, d'autre part, une haltère Cu-Cu.

L'analyse des courbes de recuit nous suggère plutôt la seconde possibilité, au moins dès le début de la migration : en effet, bien que lors des irradiations à 2,36 MeV on déplace aussi bien les atomes d'or que de cuivre (alors qu'à 0,66 MeV on ne déplace que le cuivre), aucun stade nouveau n'est apparent sur les courbes de restauration : la seule espèce migrante en-dessous de 100 K dans Cu_3Au aussi bien que dans CuAu ordonné sera alors l'interstitiel dissocié Cu-Cu.

Remarquons que dans Cu_3Au ordonné les trois orientations possibles de l'interstitiel dissocié <100> Cu-Cu n'ont pas la même énergie ; en effet, si l'on considère l'interstitiel



- Figure 43 -

Configuration et migration de l'interstitiel dissocié Cu-Cu proposées pour les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu.

centré au milieu de la face Y du cube (figure 43 a), on voit que l'orientation [010] parallèle à l'axe Y est d'énergie plus faible que les orientations [100] et [001], par suite de l'encombrement dû aux atomes d'or dans ces deux derniers cas.

D'autre part, cet interstitiel I_Y [010] peut migrer vers une configuration de même énergie centrée sur un de ses huit premiers voisins cuivre, par le même mécanisme que dans le cuivre pur, c'est-à-dire avec rotation de 90° : par exemple I_Y [010] → I_Z [001] (voir figure 43 b), expliquant ainsi l'existence d'un stade de type I bien défini.

Si nous appliquons un raisonnement similaire à l'alliage ordonné CuAu, nous remarquerons que les interstiels dissociés Cu-Cu <100> les plus stables sont du type I_Y [100] ou I_X [010] et que la migration libre de ces interstitiels ne peut se faire qu'à deux dimensions, dans les plans (001), par un mécanisme du type I_Y [100] → I_X [010] (voir figure 43 c). On observe en effet le même stade de recuit vers 70 K que pour Cu_3Au ordonné, mais avec une amplitude beaucoup plus faible.

IV.2.5 - Analyse des courbes de recuit dans les alliages ordonnés

Nous avons attribué ci-dessus le premier stade vers 40 K à un recuit de paires proches et celui à 70 K à la migration à grande distance de l'interstitiel dissocié Cu-Cu, aussi bien dans Cu_3Au que dans CuAu ordonnés.

Par ailleurs, les courbes de recuit de Cu_3Au sont étonnamment semblables à celle du cuivre pur décrites dans le § I.3.3 . Un petit stade est observé vers 140 K, et est plus apparent après irradiation à forte énergie : il est probablement associé au grossissement des amas d'interstitiels (analogie avec le stade II du cuivre).

Dans les deux composés, un grand stade de recuit est observé au-dessus de 300 K, et conduit à une résistivité plus

faible que la valeur initiale avant irradiation. Il s'agit certainement d'une mise en ordre accélérée par la migration des lacunes d'irradiation : en effet, le paramètre d'ordre à grande distance de nos alliages n'était pas tout à fait 1, mais plutôt voisin de 0,9 (*) (+). L'énergie de migration de ce stade, mesurée sur Cu_3Au ordonné par Gilbert et al. / 23 / après irradiation aux électrons et par Takamura et al. / 25 / après irradiation aux neutrons, $\sim$ 1 eV, est de l'ordre de l'énergie de migration des lacunes (cf. § I.2). La température de ce stade est proche de celle du stade observé après trempe, conduisant aussi à une augmentation de l'état d'ordre (cf. § I.2 et figure 6). Elle est enfin de l'ordre de grandeur de celle du stade III du cuivre pur (migration de lacunes isolées).

Dans CuAu ordonné, deux stades importants sont observés vers 130 K et 220 K, le premier étant plus apparent aux fortes énergies (2,36 MeV) et le second aux faibles énergies. Le premier, semblable au stade à 140 K de Cu_3Au, est attribué au même phénomène de grossissement d'amas interstitiels. Nous n'avons pas d'explication pour l'instant pour le second.

L'ensemble des résultats, comparés aux stades de recuit du cuivre pur / 21 /, est reporté sur le Tableau VIII.

(*) Dans les figures 27 et 28, le stade de mise en ordre après recuit des lacunes apparaît plus important après irradiation aux faibles énergies. Il s'agit là d'un artefact dû à la normalisation de l'accroissement de résistivité sous irradiation $\Delta\rho_i$.

(+) La diminution de résistivité à 20 K après irradiation puis recuit à 400 K de Cu_3Au et CuAu ordonnés, ρ_o (20 K) - ρ^R_{400} (20 K) $\cong$ -0,2 à -0,3 $\mu\Omega$.cm (cf. Tableau V du Chapitre III), correspond à une augmentation du paramètre d'ordre à grande distance de l'ordre de 0,01 à 0,02 d'après la loi de Muto.

TABLEAU VIII

Stades de restauration de la résistivité électrique dans les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu irradiés aux électrons

Matériau	Cu réf. / 21 /	Cu_3Au ce travail	Cu_3Au réf. / 23 /	CuAu ce travail
Stades T (K)	15-30 (I_{ABC})	40	-	40
	40 (I_{DE})	70	75	70
	50-120 (II)	140 (seulement à 2,36 MeV)	-	130
			-	220
		-	240	-
	220 (III)	320	-	370
		-	410	-

Nous y avons également reporté les résultats de Gilbert et al. / 23 /, qui ont mesuré les courbes de recuit de Cu_3Au ordonné, irradié aux électrons de 1 et 1,5 MeV, la dose d'irradiation ($\sim 10^{18}$ e/cm^2) étant nettement inférieure aux nôtres. Ces auteurs ont observé comme nous un grand stade vers 75 K, attribué également à la migration d'interstitiels, et un grand stade de mise en ordre par migration de lacunes aux alentours de la température ambiante. Mais chez Gilbert et al., ce dernier stade se décompose en deux sous-stades centrés à 240 et 410 K, alors que nous n'en observons qu'un seul, centré vers 320 K (et démarrant à 260 K). Gilbert et al. n'observent pas de sous-stade de type I_{ABC} vers 40 K, non plus que le très faible stade observé à 2,36 MeV vers 140 K. Enfin, leur poucentage de recuit à 100 K n'est que de 50 % après irradiation à 1 MeV, et 30 % à

1,5 MeV. L'ensemble de ces différences, probablement associé à des différences d'état d'ordre et de distribution de parois anti-phase dans les divers échantillons, n'est pas compris (en particulier en l'absence de caractérisation détaillée des échantillons de Gilbert et al.).

IV.2.6 - Production et migration des interstitiels et lacunes dans Cu_3Au désordonné

Par comparaison au cas de Cu_3Au ordonné, le comportement sous et après irradiation de Cu_3Au désordonné peut se résumer comme suit :

a) Le seuil de déplacement du cuivre E_d^{Cu} est très voisin, éventuellement un peu inférieur dans Cu_3Au désordonné.

b) Les courbes de production $d(\Delta\rho)/d\phi$ présentent une pente plus faible, d'environ un facteur 1,5 à 2, à toute énergie.

c) L'ajustement de la courbe de section efficace $\sigma_d(E)$, quoique difficile à faire, suggère une faible contribution des défauts Au.

d) La courbe de recuit (après irradiation à 2,40 MeV) est extrêmement différente, ne montrant pas de stade net de recuit ; en particulier le grand stade de type I_{DE} à 70 K n'existe plus.

e) On observe également un stade de mise en ordre débutant vers 280 K.

Le point a), confirmé par les résultats de microscopie électronique de Hameed et al. / 19 / (voir Tableau VII, § IV.1.5), n'est pas facile à justifier, puisque dans les alliages désordonnés il n'existe plus de rangées denses <110> composées uniquement d'atomes de cuivre ; on peut seulement rappeler les résultats du calcul de simulation de Vineyard / 16 /, montrant que dans les alliages ordonnés Cu_3Au, les rangées compactes alternées <110> Cu-Au-Cu-Au sont déplacées par chocs focalisés à des énergies aussi basses que 25 eV, proches de l'énergie de seuil <110> du cuivre pur.

En ce qui concerne le point b), nous avons vu que la contribution de la mise en ordre aux courbes de production de Cu_3Au ordonné est faible et ne peut expliquer la différence avec Cu_3Au désordonné. Les énergies de seuil de déplacement étant voisines, cette différence nous paraît difficilement expliquable uniquement par des effets d'anisotropie (fonction $\nu(T)$) ; il nous semble plutôt qu'il faut envisager une résistivité de paires de Frenkel plus faible par un facteur 1,5 à 2 dans l'alliage désordonné, c'est-à-dire environ 5×10^{-4} Ω.cm.

En ce qui concerne le point c) il est évident que les déplacements faciles par focalisation assistée selon les rangées (001) d'or à travers des fenêtres de Cu pur ne sont plus possibles dans l'alliage Cu_3Au désordonné, et que la section efficace σ_d^{Au} devrait être plus faible que dans Cu_3Au ordonné.

Enfin, en ce qui concerne le point d), nos courbes de recuit sont qualitativement proches de celle de Cu - 1 % Au, où la présence d'impuretés d'or a piégé les interstitiels Cu et fait disparaître le stade I_{DE} / 24 /, et de celle de Cu_3Au désordonné irradié aux neutrons (voir Chap. V et référence / 25 /). Mais il nous faut mentionner, par contre, que Gilbert et al. / 23 / ont discerné des stades de recuit dans leurs échantillons de Cu_3Au irradié aux électrons de 1 et 1,5 MeV, avec une dose de 10^{18} e/cm^2, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur plus faible que la nôtre ($1{,}7.10^{19}$ e/cm^2, énergie des électrons incidents 2,4 MeV). A 1 MeV, ces auteurs observent quatre stades aux températures approximatives de 90, 120, 330 et 410 K ; à 1,5 MeV, deux stades supplémentaires sont observés à 55 et 190 K, et attribués au recuit d'interstitiels d'or. Dans les deux cas, le pourcentage de recuit à 100 K est d'environ 25 % (30 % dans notre expérience après irradiation à 2,4 MeV, 20% dans Cu-1 % Au). Clairement les études de recuit d'alliages désordonnés (qui seront rediscutées dans le Chapitre V relatif aux irradiations aux neutrons), méritent d'être approfondies ; en particulier, les attributions de stades par Gilbert et al. / 23 / nécessitent une confirmation.

IV.3 - Conclusion

Dans le présent travail nous avons pu déterminer pour la première fois les énergies de seuil de déplacement des deux espèces atomiques constituant un alliage ordonné. Les valeurs de E_d^{Cu} et E_d^{Au} déterminées pour les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu étant assez proches, $\sim$ 22 et 18 eV respectivement, la séparation a pu être faite grâce à la grande différence de masses atomiques entre le cuivre et l'or.

Dans les deux alliages, le seuil du cuivre a été trouvé très voisin de celui du métal pur, ce que nous avons justifié en particulier par l'existence de déplacements focalisés le long de rangées compactes Cu-Cu-Cu.

L'abaissement du seuil de l'or par rapport au cas du métal pur pourrait s'expliquer en principe par transfert d'énergie à partir de primaires Cu ; mais la section efficace calculée pour ce mécanisme n'ayant pu rendre compte des valeurs observées, nous suggérons une autre explication : un déplacement facile des atomes d'or selon les directions <100> qui présentent des barrières de potentiel moins élevées que dans le métal pur. On doit alors s'attendre à de larges effets d'anisotropie pour les deux espèces atomiques, spécialement dans le cas de l'alliage CuAu.

L'alliage désordonné Cu_3Au présente un seuil de déplacement du cuivre voisin de ceux déterminés pour les alliages ordonnés ; le seuil de déplacement de l'or n'a pas pu être déterminé avec précision.

Les résistivités de paires de Frenkel estimées sont : 8.10^{-4} Ω.cm et 5.10^{-4} Ω.cm dans Cu_3Au ordonné et désordonné respectivement, en accord avec la règle de Lucasson et Walker / 6 /. Nous avons également déduit des courbes de production des valeurs du volume de recombinaison pour les alliages ordonnés Cu_3Au et CuAu : $\alpha_r \cong 90$ volumes atomiques.

Les courbes de restauration de la résistivité après irradiation ont montré qu'aux fortes énergies (2,36 MeV) où les deux types d'atomes Cu et Au sont déplacés, aucun stade supplémentaire n'est observé par rapport à ceux décelés après irradiation à basses énergies (0,66 MeV), où seuls les défauts Cu sont produits.

Pour Cu_3Au ordonné les stades à $T \lesssim 100$ K, semblables à ceux du Cu pur, semblent indiquer la présence d'une seule espèce migrante, probablement l'interstitiel dissocié Cu-Cu. Sur la base de considérations de taille atomique, les interstitiels Au-Au ne semblent pas se former ; les éventuels interstitiels mixtes Au-Cu, qui pourraient être produits pendant l'irradiation, se transforment probablement dès le début de la migration en défauts d'antisite (Au qui prend la place d'un Cu), donnant lieu à une haltère Cu-Cu.

Dans le cas des alliages désordonnés, la migration de l'interstitiel semble nettement différente ; aucun stade net n'est décelé après irradiation à 2,4 MeV, la restauration se produisant de façon continue jusque $\sim$ 280 K.

Aussi bien dans les alliages ordonnés que désordonnés, un grand stade de mise en ordre, dû à la migration des lacunes d'irradiation, est observé aux températures $T \gtrsim 300$ K.

REFERENCES - CHAPITRE IV

/ 1 / J. Morillo, C.H. de Novion, J. Dural, Rad. Eff. 55, 67 (1981).

/ 2 / D. Lesueur, Phil. Mag. 44, 905 (1981).

/ 3 / N. Andersen, P. Sigmund, Mat. Fys. Meddr. 39, n° 3 (1974).

/ 4 / G.H. Kinchin, R.S. Pease, Reports on Progress in Physics, 18 (1955).

/ 5 / O.S. Oen, Rapport ORNL-4897 (1973).

/ 6 / P.G. Lucasson, R.M. Walker, Phys. Rev. 127, 1130 (1962).

/ 7 / H. Alemany-Perez, G. Désarmot , communication personnelle.

/ 8 / P.G. Lucasson, R.W. Walker, Phys. Rev. 127, 485 (1962).

/ 9 / A. Sosin, Phys. Rev. 126, 1698 (1962).

/ 10 / W.E. King, K.L. Merkle, M. Meshii, Phys. Rev. B 23, 6319 (1981).

/ 11 / W. Bauer, A. Sosin, Phys. Rev. 135, A 521 (1964).

/ 12 / J.S.N. Hancock, Ph. D. Thesis, University of Reading, England (1974).

/ 13 / P. Jung, P.L. Chaplin, H.J. Fenzl, K. Reichelt, P. Wombacher, Phys. Rev. B 8, 553 (1973).

/ 14 / M.H. Gely, Thèse de 3ème Cycle, Université de Paris VI (1982).

/ 15 / P. Jung, Rad. Eff. 35, 155 (1978).

/ 16 / G.H. Vineyard, J. Phys. Soc. Japan, 18, Supplément III, 144 (1963).

/ 17 / H. Wollenberger, "Vacancies and Interstitials in Metals" (Amsterdam, North Holland) p. 215 (1970).

/ 18 / M.A. Kirk, T.H. Blewitt, T.L. Scott, J. Nucl. Mater. 69-70, 780 (1978).

/ 19 / M.Z. Hameed, R.E. Smallman, M.H. Loretto, Phil. Mag. 46, 707 et 717 (1982).

/ 20 / G.J.C. Carpenter, E.M. Schulson, J. Nucl. Mater. 73, 180 (1978).

/ 21 / W. Schilling, P. Ehrhart, K. Sonnenberg, Int. Conf. on Fundamental Aspects on Radiation Damage in Metals, Gatlinburg, USERDA Conf. 75 1006-P1, p. 470 (1975).

/ 22 / N. Yoshida, K. Urban, Phys. Lett. 75A, 231 (1980).

/ 23 / J. Gilbert, H. Herman, A.C. Damask, Rad. Eff. 20, 37 (1973).

/ 24 / A. Sosin, M.M. Neely, Phys. Rev. 127, 1465 (1962).

/ 25 / S. Takamura, S. Okuda, Rad. Eff. 17, 151 (1973).

/ 26 / J.W. Corbett, R.B. Smith, R.M. Walker, Phys. Rev. 114, 1452 et 1460 (1959).

/ 27 / J.B. Gibson, A.N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, Phys. Rev. 120, 1229 (1960).

Manuscrit reçu le 2 juin 1983

CHAPITRE V

IRRADIATIONS AUX NEUTRONS RAPIDES : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences d'irradiation aux neutrons rapides effectuées à 20 K sur les alliages ordonnés et désordonnés Cu_3Au et CuAu : production de défauts ponctuels, ordre-désordre sous irradiation, recuits isochrones des défauts créés. Ce travail, qui a fait l'objet d'une publication dans "Radiation Effects" (réf. / 1 /, vol. 59, pp. 137-147 (1982)), avait été effectué avant les études d'irradiation aux électrons ; les résultats de ces dernières (cf. Chapitres III et IV) ont confirmé les résultats qualitatifs de notre étude aux neutrons, mais ont conduit à quelques modifications des valeurs numériques (ρ_F , α_r, nombre N_R de remplacements par déplacement). D'autre part, les résultats présentés ici utiliseront les valeurs de résistivité corrigées pour les échantillons non irradiés, et non pas les résistivités brutes (qui étaient surestimées, cf. § II.2 et Tableau III). Enfin, la discussion des résultats d'irradiation aux neutrons sera faite à la lumière des résultats et interprétations des irradiations aux électrons, ainsi que de quelques publications théoriques récentes.

V.1 - RÉSULTATS

V.1.1 - Evolution de la résistivité électrique pendant l'irradiation

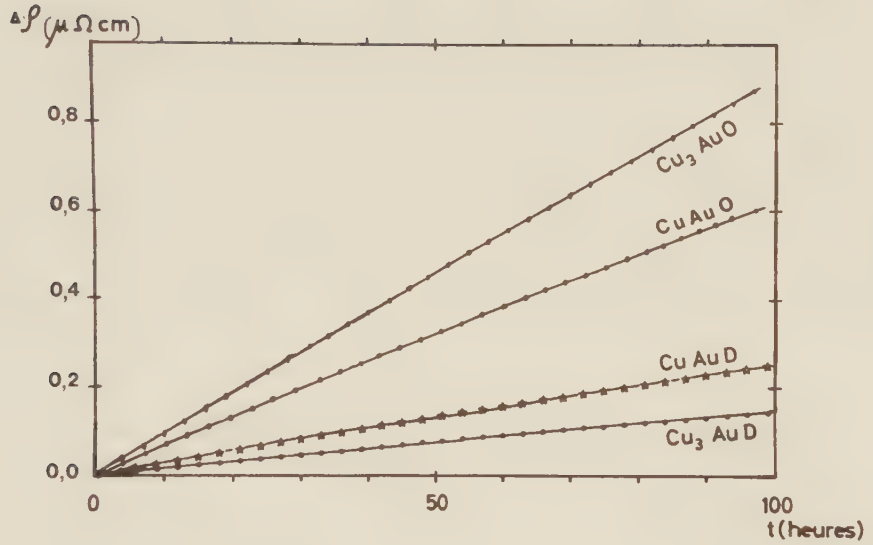
Rappelons que les irradiations ont été effectuées à 21,5 K, sous un flux instantané de l'ordre de 3.10^{12} neutrons rapides/cm^2.s (pour des énergies situées au-delà de 1 MeV), et que la dose totale atteinte était d'environ 1.10^{18} n.r./cm^2.

La figure 44 regroupe les mesures d'accroissement de résistivité $\Delta\rho$ des quatre échantillons examinés (lot I a). $\Delta\rho$ augmente de façon continue mais nettement plus rapidement pour les phases ordonnées : environ trois fois plus vite pour CuAu, cinq à six fois pour Cu_3Au.

Dans le § II.2, nous avions remarqué que les résistivités du lot Ia mesurées avant irradiation étaient trop élevées, très certainement par suite d'une mauvaise évaluation du facteur de forme. Nous avons donc corrigé ces valeurs en modifiant le facteur de forme de façon à ramener les valeurs de ρ (300 K) à celles de la littérature ; les valeurs de $\rho_{phonons} = \rho$ (300 K) - ρ (20 K) sont alors correctes, de l'ordre de 2 $\mu\Omega$.cm dans les alliages désordonnés, et 3 $\mu\Omega$.cm dans les alliages ordonnés.

Le Tableau IX rassemble les résistivités initiales corrigées ρ_{300} et ρ_o (mesurées à 300 K et à 21,5 K), les rapports de résistivité entre échantillons désordonné et ordonné ρ_o^D / ρ_o^O + mesurés à 21,5 K, les augmentations totales de résistivité $\Delta\rho_i$ dues à l'irradiation et leurs valeurs relatives $\Delta\rho_i/\rho_o$.

+ Dans ce qui suit, la lettre D désigne la phase désordonnée et la lettre O la phase ordonnée.



- Figure 44 -

Evolution de la résistivité électrique des alliages Cu_3Au et CuAu, ordonnés et désordonnés, en fonction du temps d'irradiation aux neutrons rapides à 21,5 K.

TABLEAU IX

Résistivités initiales et variations de résistivités induites par l'irradiation aux neutrons à 21,5 K dans Cu_3Au et CuAu ordonnés (O) et désordonnés (D)

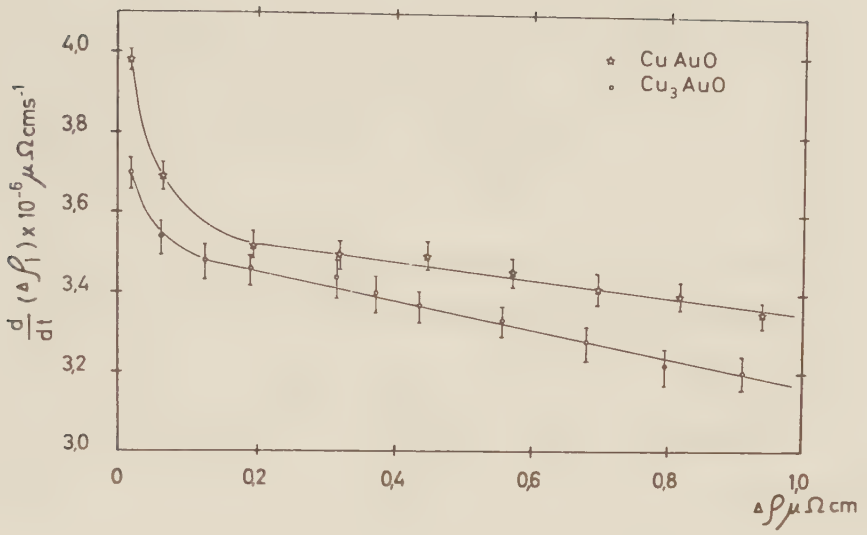
Echantillons	ρ_{300} (300 K) $\mu\Omega$.cm	ρ_o (21,5 K) $\mu\Omega$.cm	ρ_o^D/ρ_o^O (21,5 K)	$\Delta\rho_i$ $\mu\Omega$.cm	$\Delta\rho_i/\rho_o$ x 100	$\Delta\rho_s$ $\mu\Omega$.cm	$\rho_o+\Delta\rho_s$ $\mu\Omega$.cm
Cu_3Au D	11,2	9,2	4,8	0,16	1,7	0,71	9,9
Cu_3Au O	5,0	1,9		0,89	45,6	7,29	9,2
CuAu D	14,2	11,8	13,1	0,25	2,2	1,31	13,1
CuAu O	4,0	0,9		0,60	67,2	7,12	8,0

V.1.2 - Vitesse de production de défauts

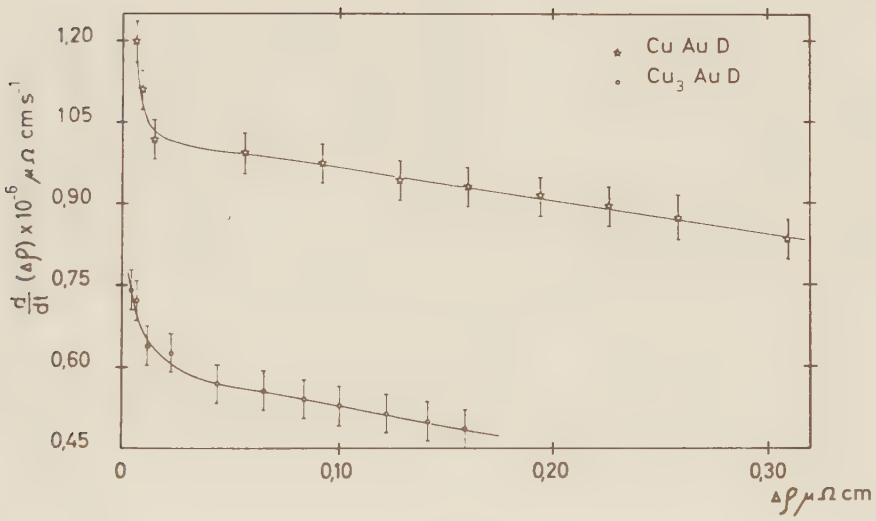
La vitesse d'accroissement de la résistivité $\dot{\Delta\rho} = d(\Delta\rho)/dt$ en fonction de $\Delta\rho$ a été calculée pour chacun des échantillons (figures 45 a et b). Elle est reliée à la vitesse de production des défauts, et dans tous les cas on observe deux régimes distincts déjà observés dans des expériences analogues d'irradiation d'alliages ordonnés et désordonnés / 2, 3, 4 / :

- au début de l'irradiation (pendant environ 15 heures, jusqu'à une dose de l'ordre de 2.10^{17} n.r./cm^2), $\dot{\Delta\rho}$ décroît rapidement ;
- après cette période $\dot{\Delta\rho}$ diminue plus lentement.

La partie linéaire de $\dot{\Delta\rho} = g(\Delta\rho)$ obtenue dans le second régime nous permet de calculer, au moyen du modèle de Lück et Sizmann (voir la formule (14) du § I.3.2) l'accroissement de résistivité à saturation $\Delta\rho_s$. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le Tableau IX.



a



b

- Figure 45 -

Vitesse de création de défauts dans les alliages Cu_3Au et CuAu en fonction de leur accroissement de résistivité.
(a) Phases ordonnées . (b) Phases désordonnées.

V.1.3 - Restauration isochrone de la résistivité après l'irradiation

Sur les figures 46 a et b, nous avons tracé les courbes $\Delta\rho\ (T) = \rho\ (T) - \rho_o$ où $\rho(T)$ est la résistivité mesurée à 21 K après un recuit isochrone (10 minutes) à la température T, et ρ_o la valeur initiale de ρ (à 21 K) avant l'irradiation.

Les structures ordonnées donnent lieu à l'apparition de stades nets aux basses températures, très semblables à ceux observés après irradiation aux électrons (cf. § III.3.1) : un stade faible vers 40 K, et un grand stade de recuit vers 75 K. On ne les observe pas dans les phases désordonnées : la restauration se produit d'une façon quasi-continuelle jusque vers 220 K, où se place un stade généralement faible. Un dernier stade se situe vers 280 K quel que soit l'état d'ordre (la rupture d'une prise de potentiel ne nous a pas permis de l'observer dans CuAuO).

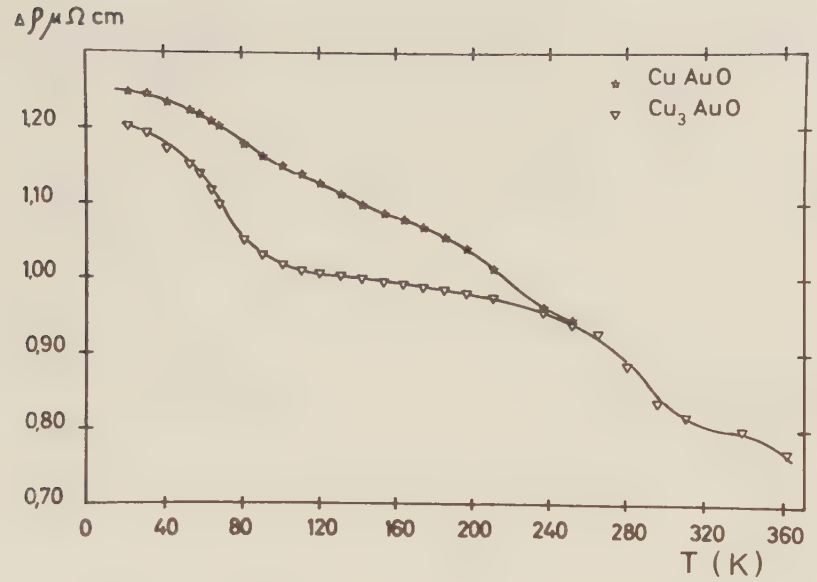
Pour les phases ordonnées, la résistivité n'est que très partiellement recuite après 300 K (environ 30 %) alors qu'elle l'est complètement ou presque dans les phases initialement désordonnées. A partir de 300 K, la résistivité de CuAuD (mesurée à 21 K) devient inférieure à la valeur initiale ρ_o : -0,12 $\mu\Omega$.cm en dessous de cette valeur après recuit à 370 K.

Les figures 47 a et b montrent les courbes dérivées $d\ (\Delta\rho(T))/dT$; nous y voyons la position des différents stades indiqués dans le Tableau XI .

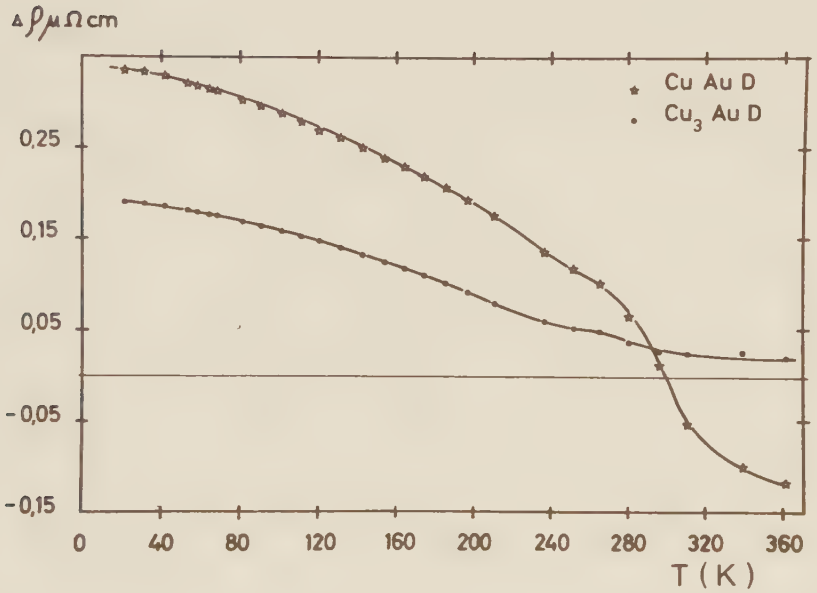
V.2 - Discussion

V.2.1 - Ordre-désordre sous irradiation

La différence entre les pentes des courbes de production de défauts $\Delta\rho(t)$ pour les deux états d'ordre extrêmes des



a



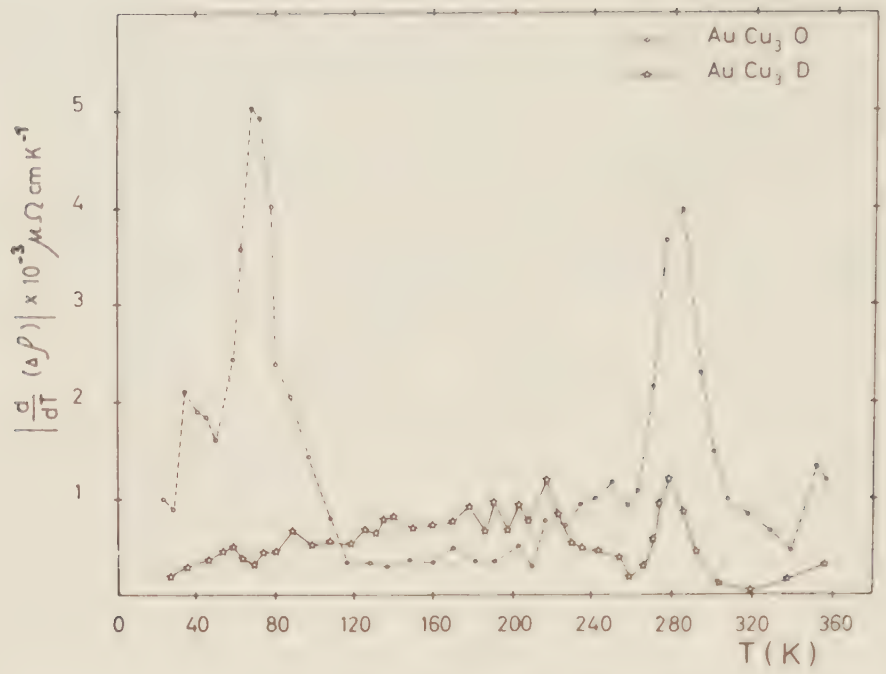
b

- Figure 46 -

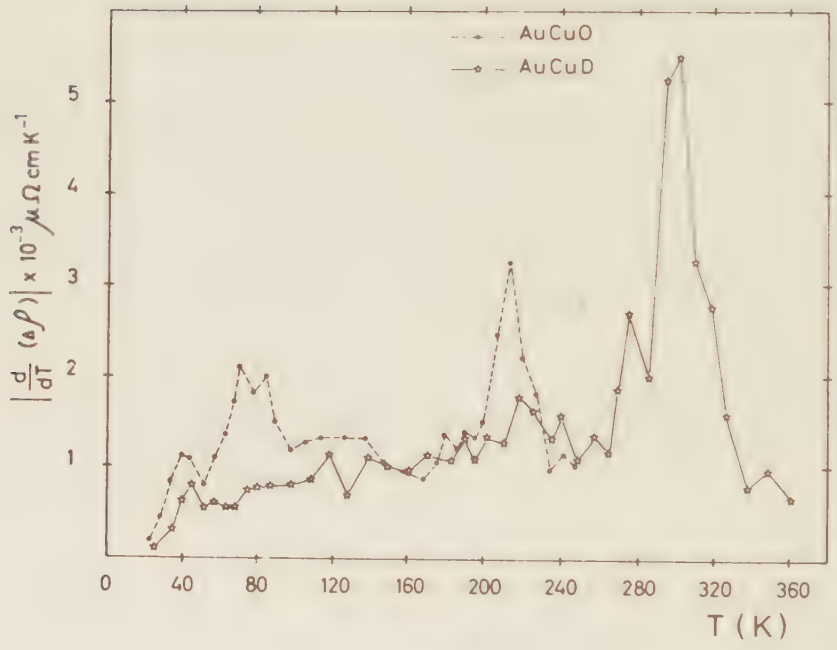
Restauration isochrone de la résistivité avec la température de recuit, après l'irradiation aux neutrons rapides.

(a) Phases ordonnées Cu_3Au et CuAu.

(b) Phases désordonnées Cu_3Au et CuAu.



a



b

- Figure 47 -

Courbes dérivées des courbes des figures 46a et b, mettant en évidence les stades de restauration.
(a) Alliages Cu_3Au . (b) Alliages CuAu.

alliages Cu_3Au et CuAu, de même qu'entre les accroissements relatifs $\Delta\rho_i/\rho_o$, traduit le fait que l'endommagement par irradiation aux neutrons d'un alliage ordonné englobe non seulement la formation de paires de Frenkel produites par les déplacements atomiques, mais aussi des défauts d'antistructure dus aux remplacements atomiques.

Nous avons vu au § I.4.1 que la modification sous irradiation du paramètre d'ordre à longue distance S, pour une température T inférieure à la température critique de transition ordre-désordre T_c, peut s'écrire d'après Liou et Wilkes / 5 / :

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dt}\right)_{irrad.} + \left(\frac{dS}{dt}\right)_{thermique} \qquad (15)$$

Le premier terme de cette expression, peu dépendant de la température, décrit la mise en désordre induite par l'irradiation. Le second, thermiquement activé, inclut la contribution à la mise en ordre par migration thermique de défauts ponctuels, y compris ceux introduits par l'irradiation.

L'énergie de migration d'une lacune dans Cu_3Au, de l'ordre de 0,7 à 1,1 eV suivant l'état d'ordre (cf. § I.2), est suffisamment élevée pour que l'on considère que les lacunes sont immobiles à 21 K. Nous avons vu au § I.4.1 que le problème de la mise en ordre par migration d'interstitiels est moins clair. Nos résultats de recuit après irradiation aux électrons (cf. discussion du § IV.2.4) ont montré que dès le début de leur migration, les interstitiels contenant de l'or se convertissent en interstitiels (probablement dissociés <100>) de cuivre pur. Un tel mécanisme peut contribuer à la création d'ordre à courte distance (voir figure 3 de l'article de Liou et Wilkes/ 5 / pour la transformation d'un interstitiel dissocié Cu-Au en Cu-Cu) ; mais la migration subséquente de l'interstitiel Cu-Cu ne modifie pas le degré d'ordre de l'alliage.

Dans le cas de nos expériences sur Cu_3Au, effectuées à 21 K avec un taux instantané de création de paires de Frenkel J_o de l'ordre de 10^{-9} dpa.s^{-1} (cf. calcul de l'Annexe A3), le modèle de Liou et Wilkes / 5 / prévoit, comme le montre la figure 17 du § I.4.1, que les phases ordonnée et désordonnée convergent vers un même état : l'état complètement désordonné à grande distance, saturé en paires de Frenkel. Il est intéressant de remarquer sur le Tableau IX les valeurs de $\rho_o + \Delta\rho_s$ pour les quatre alliages étudiés, qui, pour Cu_3Au aussi bien que pour CuAu, malgré l'imprécision des extrapolations de $\Delta\rho_s$, confirment les prédictions ci-dessus.

En conclusion, cette discussion suggère que pour nos conditions d'irradiation (21 K, 10^{-9} dpa.s^{-1}), la variation du paramètre d'ordre à longue distance pour les alliages ordonnés n'est due qu'au désordre induit. Nous écarterons aussi, et pour les mêmes raisons, la possibilité d'une mise en ordre à longue distance pendant l'irradiation des alliages initialement désordonnés.

V.2.2 - Création de défauts dans les alliages désordonnés

Comme nous ne retenons pas qu'une mise en ordre à longue distance puisse se produire pendant l'irradiation des alliages désordonnés, l'augmentation de résistivité de ces phases est principalement liée à la création de défauts de Frenkel au sein des cascades de déplacement.

La partie linéaire des courbes $\dot{\Delta\rho} = g\ (\Delta\rho)$ de la figure 45.b correspond, en première approximation, à ce que prévoit le modèle de Lück et Sizmann / 6 / pour un métal pur, et peut être ajustée par l'expression (14) du § I.4.1 :

$$\dot{\Delta\rho} = J_o\ \rho_F\ \left(1 - \frac{2\ \alpha_r}{\rho_F}\ \Delta\rho\right) \qquad (14)$$

compte tenu du calcul du taux de création de défauts $J_o = J_{Cu} + J_{Au}$, présenté dans l'Annexe A3.

Les estimations des résistivités moyennes des paires de Frenkel ρ_F et des volumes de recombinaison α_r sont données dans le Tableau X.

TABLEAU X

Taux de déplacements atomiques, résistivités moyennes des paires de Frenkel, et volumes de recombinaison (en unités de volumes atomiques), estimés pour les alliages Cu_3Au et CuAu désordonnés, irradiés aux neutrons rapides

	Cu_3Au D	CuAu D
J_{Cu} (dpa.s^{-1})	7.10^{-10}	4.10^{-10}
J_{Au} (dpa.s^{-1})	4.10^{-10}	6.10^{-10}
J_o (dpa.s^{-1})	11.10^{-10}	10.10^{-10}
ρ_F (Ω.cm)	5.10^{-4}	8.10^{-4}
α_r	330	320

Remarque 1 :

Les valeurs numériques de ce tableau diffèrent quelque peu de celles de notre publication antérieure / 1 /, par suite de la prise en compte :

a) des énergies de seuil de déplacement E_d^{Cu} et E_d^{Au} déterminées par irradiations aux électrons (cf. § IV.1) au lieu de la valeur standard 25 eV ;

b) de valeurs corrigées pour la résistivité avant irradiation (cf. Tableau IX).

Pour Cu_3Au désordonné, la valeur de ρ_F est trouvée voisine de celle déduite des irradiations aux électrons (§ IV.2.6) : $5 \pm 1 \ 10^{-4}$ Ω.cm ; elle est également proche de celle déterminée par Takamura et al. / 20 / par comparaison avec le cuivre pur irradié aux neutrons rapides, 6×10^{-4} Ω.cm. Malgré tout, il

est clair que l'incertitude sur le calcul de J_o dans le cas d'irradiations aux neutrons rapides est grande, par suite de deux approximations grossières (cf. Annexe A.3) :

- le choix de sections efficaces de collision neutron-atome de l'ordre de 1 barn pour les deux types d'atomes (Cu et Au) ;
- la réduction du spectre neutronique à des neutrons d'énergie moyenne 1 MeV.

Les valeurs de α_r, de l'ordre de 320 volumes atomiques pour Cu_3Au et CuAu désordonnés , restent malgré tout nettement supérieures à celles déduites des courbes de production lors de l'irradiation aux électrons de 2,36 MeV de Cu_3Au et CuAu ordonnés : $\sim$ 90 volumes atomiques. Rappelons qu'une différence similaire a été trouvée pour le cuivre pur / 7 / : α_r = 170 volumes atomiques par irradiation aux électrons, et environ le double par irradiation aux neutrons. Ceci a été attribué à une plus grande importance des recombinaisons induites par l'irradiation dans le cas des neutrons / 8 /.

Remarque 2 :

Nous avons vu au paragraphe I.1.2 que l'alliage désordonnée Cu_3Au obtenu par trempe depuis 800°C a un degré d'ordre à courte distance, dont la contribution à la résistivité électrique à 21 K, estimée avec les paramètres d'ordre à courte distance α_i mesurés par Bardhan et Cohen / 9 /, est positive (par rapport à un alliage totalement désordonné), et vaut environ $\Delta\rho_{O.C.D.} \cong 0,4$ $\mu\Omega$.cm.

L'irradiation à basse température doit contribuer à modifier cet ordre à courte distance, soit en le détruisant

par création de défauts d'antistructure, soit en l'augmentant dans les pointes thermiques ; néanmoins, en admettant que la modification d'ordre à courte distance se fait dans la même proportion que celle de l'ordre à longue distance dans les alliages ordonnés, la contribution de $\Delta\rho_{O.C.D.}$ aux valeurs de $\Delta\rho_i$ du Tableau IX est faible, de l'ordre de quelques centièmes de $\mu\Omega$.cm, et nous n'en tiendrons pas compte.

V.2.3 - Création de défauts dans les alliages ordonnés

Pour un alliage ordonné, soumis à une irradiation, rappelons que les mécanismes générateurs de désordre usuellement proposés sont (cf. § I.4.1) :

a) la destruction locale de l'ordre pendant la pointe thermique dans une cascade / 10 / ;

b) le désordre créé dans la zone de déformation plastique induite par la pointe thermique / 11 / ;

c) les séquences de collisions de remplacements / 12 / ;

d) l'effondrement de cascades en boucles lacunaires ou interstitielles / 13, 14 / ;

e) la recombinaison au hasard des lacunes et des interstitiels / 15 /.

Tous les mécanismes énoncés produisent une variation du paramètre d'ordre à longue distance en fonction du temps t / 16 / décrite par une relation similaire :

$$\frac{dS}{dt} = - K J_o S , \qquad \text{d'où} \quad S(t) = S_o \exp (- K J_o t) \qquad (24)$$

S_o est l'état d'ordre à t = 0. K est l'efficacité de remplacement qui dépend de la composition de l'alliage, du type de surstructure et de l'homogénéité (ou non) de l'endommagement.

Pour estimer K à partir des courbes de production en fonction du temps $\Delta\rho(t)$, nous ferons les hypothèses (plausibles) suivantes :

a) L'accroissement de résistivité $\Delta\rho^O(t)$ de la phase ordonnée (S = S(t)) est la somme de deux termes indépendants : le premier, dû aux paires de Frenkel créées, le second au désordre introduit ; par contre, l'accroissement $\Delta\rho^D(t)$ dans la phase désordonnée (S = 0) ne comprend que la contribution des paires de Frenkel. L'accroissement de résistivité de la phase ordonnée dû au désordre introduit pourra donc s'écrire :

$$\rho\ (S(t)) - \rho(S_o) = \delta\rho_R(t) = \Delta\rho^O(t) - A\ \Delta\rho^D(t) \qquad (25)$$

le facteur $A = J_o^O\ \rho_F^O\ /\ J_o^D\ \rho_F^D$ est voisin de l'unité ; ρ_F^O et ρ_F^D, J_o^O et J_o^D sont les résistivités spécifiques et les taux instantanés de production de paires de Frenkel dans les alliages ordonnés et désordonnés.

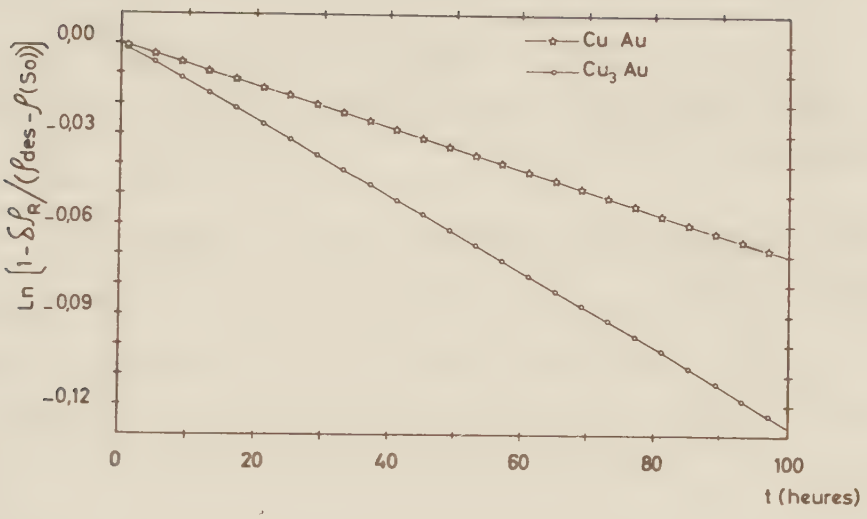
b) La variation de la résistivité avec le paramètre S est décrite par le modèle de Muto / 17 / :

$$\rho\ (S) = \rho_{S=0} - S^2\ (\rho_{S=0} - \rho_{S=1}) \qquad (3)$$

Des formules (3), (24) et (25) nous tirons :

$$\ln\ (1 - \frac{\delta\rho_R(t)}{\rho_{S=0} - \rho(S_o)}) = -\ 2\ K\ J_o^O t \qquad (26)$$

Cette loi est bien vérifiée expérimentalement pour Cu_3Au et CuAu, comme le montre la figure 48 , où l'on a pris $A = 1$ ($J_o^O = J_o^D$, $\rho_F^O = \rho_F^D$) pour le calcul de $\delta\rho_R(t)$. L'ajustement aux moindres carrés de la pente donne, pour le produit $K\ J_o^O$ des valeurs de $1{,}8\ 10^{-7}\ s^{-1}$ et $1{,}0.10^{-7}\ s^{-1}$ pour Cu_3Au et CuAu respectivement. Remarquons que l'hypothèse d'égalité des taux instantanés de déplacement et des résistivités de paires de Frenkel dans les alliages ordonné et désordonné, n'est pas critique dans l'évaluation du produit $K\ J_o$. A titre d'exemple, avec $A = 5/3$ ($J_o^O = J_o^D$, $\rho_F^O = \frac{5}{3}\ \rho_F^D$, comme



- Figure 48 -

Variation de la fonction $\ln(1-\delta\rho_R(t)/(\rho_{S=0}-\rho(So)))$ (où $\delta\rho_R(t)$ est relié à la concentration de défauts d'antistructure) avec le temps d'irradiation.

suggéré par les irradiations aux électrons, cf. Chapitre IV), on trouve $K\ J_o^O = 1{,}5.10^{-7}\ s^{-1}$ pour Cu_3Au et $0{,}85.10^{-7}\ s^{-1}$ pour CuAu (*).

La valeur de l'efficacité de remplacement K dépend évidemment de celle du taux instantané de production dans l'état ordonné, J_o^O. En supposant $J_o^O = J_o^D$ (les énergies de seuil de déplacement sont les mêmes dans les alliages ordonné et désordonné, cf. Chapitre IV), et en prenant les valeurs calculées de J_o^D données au Tableau X, on obtient :

$K \simeq 160$ pour Cu_3Au, 100 pour CuAu, si $\rho_F^O = \rho_F^D$;

$K \simeq 135$ pour Cu_3Au, 85 pour CuAu, si $\rho_F^O = \frac{5}{3}\rho_F^D$.

Ce sont ces deux dernières valeurs que nous choisirons comme les plus probables.

- Analyse dans un modèle de séquences de collisions de remplacements <110>

Kirk et al. / 18 / ont montré que le mécanisme prédominant pendant l'irradiation aux neutrons rapides de Ni_3Mn (de structure $L1_2$) consiste en séquences de collisions de remplacements selon les directions <110> (voir § I.4.1). Dans ces conditions, dans la constante K de l'équation (24) appliquée à ce modèle, interviennent des facteurs géométriques tels que le nombre des directions cristallographiques selon lesquelles se produisent les chaînes de substitutions et la longueur moyenne de celles-ci (nombre moyen d'atomes remplacés).

(*) Remarque : le même ordre de grandeur de K peut également être obtenu à partir de la comparaison des parties linéaires des figures 45 a et b : en effet, on peut déduire à partir des équations (24) et (3) que la vitesse de création de défauts d'antistructure $\delta\dot{\rho}_R(t)$ varie linéairement avec $\delta\rho_R(t)$:

$$\delta\dot{\rho}_R = 2\ K\ J_o \left[S_o^{\ 2}\ (\rho_{S=0} - \rho_{S=1}) - \delta\rho_R \right]$$

Aux faibles taux d'irradiation et de désordre introduit ($\Delta S << S$, $K J_o t << 1$), on peut calculer l'expression donnant la concentration de remplacements $C_R(t)$ par atome de l'alliage, en fonction du paramètre d'ordre S. Pour un alliage A_3B de structure $L1_2$, Becker et al. / 19 / ont obtenu la relation suivante :

$$C_R = - \frac{3}{8} \frac{\Delta S}{S}$$

Pour un alliage AB de structure $L1_0$, et par un calcul semblable à celui de Becker et al., on montre que :

$$C_R = - \frac{1}{2} \frac{\Delta S}{S}$$

En différenciant la relation de Muto (3), on obtient pour S voisin de S_o :

$$C_R(t) = \frac{3}{16} \frac{\delta\rho_R(t)}{\rho_{S=0} - \rho(S_o)} \quad \text{pour } Cu_3Au$$

$$C_R(t) = \frac{1}{4} \frac{\delta\rho_R(t)}{\rho_{S=0} - \rho(S_o)} \quad \text{pour CuAu} \qquad (27)$$

Les concentrations de remplacements $C_R(t)$ par atome d'alliage, calculées en fin d'irradiation (t = 100 h, ϕ t = 1.10^{18} n.r/cm^2) à partir de la formule (27), avec A = 5/3, sont :

$$C_R \ (t = 100 \text{ h}) = 1{,}5.10^{-2} \text{ pour } Cu_3AuO \text{ et } 0{,}65.10^{-2} \text{ pour CuAuO}$$

La proportion $N_R(t)$ entre le nombre de remplacements et le nombre de déplacements est :

$N_R = \frac{C_R(t)}{J_o \ t}$, en première approximation indépendante du temps.

A partir des valeurs de J_o estimées dans le Tableau X ci-dessus, on déduit :

$N_R \simeq 35$ à 40 remplacements par déplacement dans Cu_3Au O,

$N_R \simeq 15$ à 20 remplacements par déplacement dans CuAu O.

Nos estimations pour Cu_3Au sont un peu inférieures à celles de Takamura et al. / 20 / qui ont irradié le même composé aux neutrons rapides à 4 K ($N_R \simeq 50$). Elles sont en accord qualitatif avec celles de Jenkins et al. / 13, 21 /, qui ont déterminé par microscopie électronique (par analyse de contraste des images des cascaces de déplacement) des valeurs de N_R comprises entre 10 et 20, lors d'irradiations aux ions Cu^+ de 5 à 200 KeV.

Enfin, remarquons que la longueur de chaîne de séquences de remplacements <110> calculée à partir de N_R est d'environ 100 Å dans Cu_3Au, 50 Å dans CuAu ; elle est dans les deux cas bien inférieure à la taille moyenne des domaines ordonnés dans nos échantillons ($\sim$ 300 Å, cf. § II.2).

V.2.4 - Recuit des défauts d'irradiation

Le Tableau XI résume :

- les températures des différents stades de recuit observés ;
- le pourcentage de recuit à la température de fin du stade considéré (c'est-à-dire le rapport de la quantité de résistivité restaurée depuis 20 K, à l'accroissement $\Delta\rho_i$ introduit par l'irradiation) ;
- les mécanismes de migration proposés pour chaque stade.

Nous y avons joint, pour comparaison, nos résultats obtenus après irradiation aux électrons (cf.Chapitres III et IV),

TABLEAU XI

Cu_3Au O (ce travail)	neutrons	40 K 3 %	70 K 17 %		280 K 34 %
	e^- (0,66MeV)	40 K 20 %	70 K 80 %		310 K >100 %
	e^- (2,36MeV)	40 K 10 %	70 K 64 %	140 K 70 %	310 K >100 %
		Migration de paires proches Cu-Cu (I_{ABC})	Migration de l'interstitiel Cu (I_{DE})	Croissance d'amas interstitiels (?) (II)	Migration de lacunes Mise en ordre (III)
Cu_3Au O / 20 /	neutrons	100 K 5 % Migration d'interstitiels		320 K > 100 % Migration de lacunes	
Cu_3Au O / 22 /	e^- (1 MeV)	75 K 50 %		240 K >100 % Migration des lacunes	410 K Migration de lacunes piégées
	e^- (1,5 MeV)	75 K 30 % Migration d'interstitiels Cu (I)			
Cu_3Au D (ce travail)	neutrons	Recuit continu jusque 270 K (70 %)		290 K 90 %	360 K
	e^- (2,4 MeV)	Recuit continu jusque 230 K (80 %) Migration ralentie de l'interstitiel piégé et dépiégé		260 K >100 % Migration de lacunes Mise en ordre	360 K
Cu_3Au D / 20 /	neutrons	Recuit continu jusque 280 K (35 %) Migration ralentie de l'interstitiel		350 K > 100 % Migration de lacunes	

TABLEAU XI (suite)

Cu_3Au D / 22 /	e^- (1 MeV)			90 K	130 K		330 K		410 K
	e^- (1,5 MeV)	55 K		90 K	130 K	190 K	330 K		410 K
	(faible dose)	Recombinaison de paires proches			Migration de l'interstitiel		Migration des lacunes		
		I_{Au}-L_{Au}		I_{Cu}-L_{Cu}	Cu	Au	libres		piégées
CuAu O (ce travail)	neutrons	40 K 2 %		80 K 9 %	130 K 14 %		220 K 24 %		non observé
	e^-(0,66MeV)	40 K 10 %		75 K 32 %	130 K 43 %		230 K 86 %		380 K >100%
	e^-(2,36MeV)	~40K 5 %		80 K 28 %	130 K 48 %		220 K 70 %		370 K >100%
		Migration de paires proches Cu-Cu		Migration interstitiels Cu	?		?		Migration de lacunes
CuAu D (ce travail)	neutrons	Recuit continu jusque 270 K (68 %)					300 K > 100 %		
	e^-(2,4 MeV)	Recuit continu jusque 270 K (100%)					300 K > 100 %		
		Migration ralentie de l'interstitiel avec piégeage et dépiégeage					Migration de lacunes Mise en ordre		

ceux de Takamura et al. / 20 / (irradiation de Cu_3Au aux neutrons rapides à 4 K, faible dose) et de Gilbert et al. / 22 / (irradiation de Cu_3Au aux électrons de 1 et 1,5 MeV, faible dose).

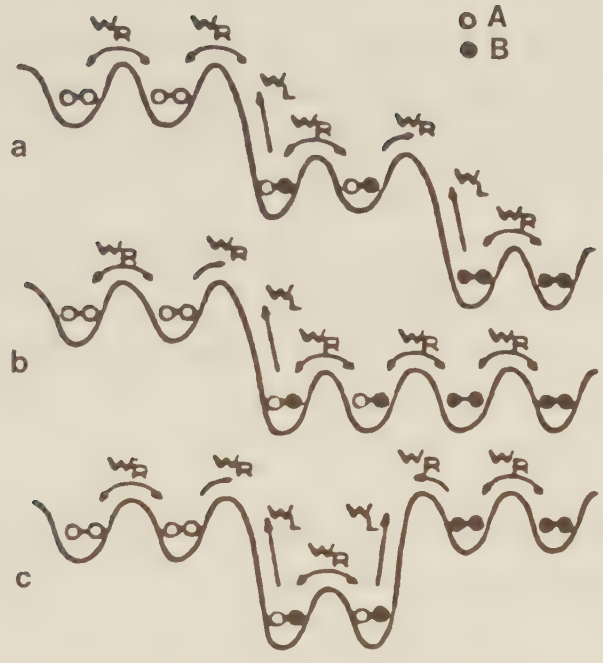
On voit sur le Tableau XI que nos résultats sont en accord qualitatif avec ceux de Takamura et al. (bien que nous ayons observé quelques petits stades supplémentaires de recuit, par exemple à 40 K sur Cu_3Au O). D'autre part, nous avons observé les mêmes stades de recuit qu'après irradiation aux électrons (Chapitre III).

Dans les alliages ordonnés, la discussion du Chapitre IV nous permet donc d'attribuer respectivement aux recuits de paires proches I_{Cu}-L_{Cu} et à la migration d'un interstitiel de cuivre pur (probablement dissocié <100>) les stades de recuit à 40 et 70 K. Mais le pourcentage de recuit correspondant à ces stades est beaucoup plus faible qu'après irradiation aux électrons, fait classiquement observé dans les métaux, et dû à l'importance de la formation d'amas interstitiels dans les cascades à forte concentration de défauts ponctuels. Les recuits importants observés au-dessus de 250 K sont attribués, comme après irradiation aux électrons, à la migration de lacunes, responsable de mise en ordre supplémentaire.

Dans le cas des alliages désordonnés, la restauration de résistivité à basse température est progressive (comme après irradiation à forte dose d'électrons de 2,4 MeV, cf. figure 31) jusque vers 250 K, et passe par un maximum peu avant cette température (voir figures 46 et 47). Un stade de recuit, avec mise en ordre par migration de lacunes, est observé vers 310 K ; il est beaucoup plus important dans CuAu D que dans Cu_3Au D, comme après irradiation aux électrons de 2,4 MeV.

La migration de l'interstitiel semble donc extrêmement ralentie dans les alliages désordonnés par rapport à ce qu'elle

est dans les alliages ordonnés et les métaux purs, et semblable à celle observée dans de nombreux alliages dilués. En effet, nous avions vu que l'ajout de 1 % d'or au cuivre avait pour effet de supprimer le stade I et de piéger l'interstitiel de cuivre au voisinage de l'impureté (sans faire d'interstitiel mixte Cu-Au) / 23 / ; à basse température, les courbes de recuit de Cu_3Au et CuAu désordonnés irradiés aux neutrons ou aux électrons ont l'allure de celle de Cu-1 at. % Au. On pourrait croire que le piégeage perd de son efficacité quand la concentration en or augmente et que les alliages désordonnés concentrés se comporteraient comme un métal moyen, dans lequel l'interstitiel retrouverait une mobilité élevée. Nos résultats prouvent que ce n'est pas le cas. Pour l'alliage c.f.c. concentré désordonné Ag-30 % at. Zn, Halbwachs et al. / 24 / ont même pu montrer que la mobilité de l'interstitiel était plus faible que celle de la lacune. Un début d'explication pourrait venir des calculs récents de Bocquet / 25 / effectués pour des solutions solides désordonnées c.f.c. $A_{1-x}B_x$; ces calculs ne s'appliquent pas directement à nos alliages puisqu'ils supposent l'existence d'interstitiels mixtes A-B en même temps que des interstitiels dissociés A-A et B-B ; ils font intervenir deux fréquences de saut : une fréquence normale W_R (fréquence de saut de l'interstitiel dans le métal pur A ou B) et une fréquence de dépiégeage $W_L << W_R$ (voir figure 49). Bocquet montre alors qu'il existe une concentration de percolation, de l'ordre de 0,29, en-dessous de laquelle l'interstitiel est piégé dans des amas d'atomes B entourés entièrement par des atomes A, et que la migration de l'interstitiel à grande distance est fortement ralentie (impossible si $W_L/W_R \to 0$). Dans les cas concrets, $W_L / W_R \simeq 10^{-1}$ à 10^{-2}, et même aux concentrations supérieures à la concentration de percolation, la migration de l'interstitiel est quelque peu ralentie ; en effet, lors de la migration, il rencontre des sites d'énergies variées (suivant l'environnement en Cu et Au), d'où un spectre d'énergies de migration et l'absence de tout stade bien défini.



- Figure 49 -

Trois variantes du modèle de piégeage à deux fréquences de saut, d'après /25/ ; dans la première, l'interstitiel I_{BB} est plus stable que I_{AB}, lui-même plus stable que I_{AA}, ... etc.

V.3 - Conclusion

Notre étude d'endommagement des alliages Cu_3Au et CuAu ordonnés et désordonnés par irradiation aux neutrons rapides, nous a permis d'estimer le taux N_R de remplacement par déplacement dans les alliages ordonnés. La comparaison avec les résultats d'irradiation aux électrons obtenus plus récemment, nous a conduit à diminuer significativement la valeur de N_R par rapport à notre première estimation / 1 /.

L'extrapolation de nos courbes de production de défauts suggère que l'on obtient à saturation un même état quel que soit l'état d'ordre initial des alliages ; dans nos conditions d'irradiation, cet état final serait totalement désordonné, comme le propose le modèle de Liou et Wilkes / 5 /.

D'autre part, les recuits après irradiation aux neutrons sont très semblables à ceux après irradiation aux électrons ; on observe un début de mise en ordre, au moins dans CuAu D, vers 300 K. Les phénomènes de migration des interstitiels dans les alliages désordonnés semblent très complexes, différents de ce qu'ils sont dans les métaux purs c.f.c. et les alliages ordonnés ; la migration de l'interstitiel semble fortement ralentie comme dans Ag-30 % at. Zn / 24 / et Cu-1 % at. Au / 23 /. Rappelons d'ailleurs que la structure de l'interstitiel dans les alliages désordonnés n'est pas connue, et pourrait être différente de l'interstitiel dissocié Cu-Cu <100> dont l'existence a été prouvée dans le Cu pur et que nous postulons pour Cu_3Au et CuAu ordonnés.

Pour terminer nous mentionnerons deux problèmes qui se posent dans l'analyse de nos résultats :

- S'il y a variation d'ordre à courte distance, elle se retrouvera dans les courbes de production. La migration de l'in-

terstitiel soit pendant l'irradiation (dans le volume de recombinaison), soit pendant les recuits, peut conduire à une modification de cet ordre à courte distance (qui, rappelons-le, augmente dans Cu_3Au la résistivité par rapport à l'état totalement désordonné).

- L'application de la relation de Muto au calcul du paramètre d'ordre à partir des résistivités électriques n'a jamais été vérifiée expérimentalement dans le cas des irradiations ; en particulier, la nature hétérogène des irradiations aux neutrons, où l'on produit des cascades de déplacement, n'est pas prise en compte dans cette formule.

REFERENCES - CHAPITRE V

/ 1 / A. Alamo, G. Désarmot, M. Dirand, Rad. Eff. 59, 137 (1982).

/ 2 / J.P. Rivière, J.F. Dinhut, Rad. Eff. Letters 43, 101 (1979).

/ 3 / J.P. Rivière, Rad. Eff. 33, 21 (1977).

/ 4 / J.P. Rivière, J.P. Eymery, Rad. Eff. 37, 155 (1978).

/ 5 / K.Y. Liou, P. Wilkes, J. Nucl. Mater. 87, 317 (1979).

/ 6 / G. Lück, R. Sizmann, Phys. Stat. Sol. 5, 683 (1964).

/ 7 / F. Dworschak, J. Neuhauser, H. Schuster, J. Wurm, S. Potyka, G. Sokolowski, H. Wollenberger, Phys. Rev. Letters 16, 685 (1966).

/ 8 / H.J. Wollenberger, "Vacancies and Interstitials in Metals", North-Holland, p. 215 (1970).

/ 9 / P. Bardhan, J.B. Cohen, Acta Cryst. A32, 597 (1976).

/ 10 / F. Seitz, Disc. Faraday Soc. 5, 271 (1949).

/ 11 / F. Seitz, J.S. Koehler, Solid State Phys. 2, 360 (1956).

/ 12 / G.H. Kinchin, R.S. Pease, J. Nucl. Energy 1, 200 (1955).

/ 13 / M.L. Jenkins, M. Wilkens, Phil. Mag. 34, 1155 (1976).

/ 14 / M.L. Jenkins, C.A. English, J.M. Titchmarsch, Inst. Phys. Conf. Ser. 41, 375 (1978).

/ 15 / G.J.C. Carpenter, E.M. Schulson, J. Nucl. Mat. 73, 180 (1978).

/ 16 / V.S. Polenok, Phys. Metal. Metallogr. 36, 188 (1973).

/ 17 / T. Muto, Inst. Phys. Chem. Res. Sci. Papers, Tokyo, 30, 99 (1936).

/ 18 / M.A. Kirk, T.H. Blewitt, T.L. Scott, J. Nucl. Mater. 69-70, 780 (1978).

/ 19 / D. Becker, F. Dworschak, C. Lehmann, K.T. Rie, H. Schuster, H. Wollenberger, J. Wurm, Phys. Stat. Sol. 30, 219 (1968).

/ 20 / S. Takamura, S. Okuda, Rad. Eff. 17, 151 (1973).

/ 21 / M.L. Jenkins, N.G. Norton, Phil. Mag. 40, 131 (1979).

/ 22 / J. Gilbert, H. Herman, A.C. Damask, Rad. Eff. 20, 37 (1973).

/ 23 / A. Sosin, H. Neely, Phys. Rev. 127, 1465 (1962).

/ 24 / M. Halbwachs, J.T. Stanley, J. Hillairet, Phys. Rev. B18, 4938 (1978).

/ 25 / J.L. Bocquet, Yamada Conference V on Point Defect and Defect Interactions in Metals, University of Tokyo Press, p. 664 (1982).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue la première étude extensive des défauts ponctuels introduits par l'irradiation dans les alliages ordonnés et désordonnés Cu_3Au et CuAu.

Nous avons pu montrer que l'énergie électronique minimale pour créer à 20 K un endommagement décelable par mesures de résistivité électrique, est voisine de 380 KeV pour les quatre types d'alliages étudiés. Il s'agit certainement du déplacement des atomes de cuivre, correspondant à une énergie de seuil $E_{d_{min}}^{Cu} \simeq$ 18-19 eV, assez proche de celle du métal pur. L'énergie de seuil moyenne correspondant à la première marche de la fonction de déplacement $\nu(T)$ est un peu supérieure, $E_d^{Cu} \simeq$ 20 à 22 eV.

Ces valeurs s'expliquent bien dans les alliages ordonnés par déplacements focalisés selon les rangées compactes <110> constitués uniquement d'atomes de Cu.

La similitude entre les alliages ordonnés et désordonnés est surprenante et nous n'avons pas d'explication pour celà. Néanmoins, nous rapprocherons ce résultat de ceux obtenus tout récemment par Hameed et al. sur Cu_3Au ordonné et désordonné, qui ont montré par microscopie électronique que dans la gamme de températures 160-300 K, le seuil de mise en ordre-désordre est voisin du seuil de déplacement E_d^{Cu}.

Nous avons pu séparer les contributions de l'or et du cuivre dans les courbes de production $\sigma_d(E)$ et déterminer l'énergie de seuil de déplacement des atomes Au : $E_d^{Au} \cong$ 18 eV, dans les alliages ordonnés. L'abaissement de E_d^{Au} par rapport à l'or

pur, ne peut être expliqué par transfert d'énergie à partir de primaires de Cu, car les sections efficaces sont très faibles pour ce mécanisme ; nous suggérons donc un déplacement facile des atomes d'or selon les directions <001> qui présentent des barrières de potentiel moins élevées que dans l'or pur, puisque constituées de quatre atomes de cuivre.

Les paramètres déterminés E_d^{Cu} et E_d^{Au} dans les alliages ordonnés représentent les valeurs de seuils correspondant aux directions où les déplacements sont plus faciles pour chaque type d'atome ; cependant, on doit s'attendre à de larges effets d'anisotropie sur E_d, spécialement dans le cas de l'alliage CuAu.

Le seuil de l'or n'a pu être déterminé avec précision dans l'alliage Cu_3Au désordonné. Néanmoins, l'allure des courbes $\sigma_d(E)$ suggère une valeur E_d^{Au} proche de celle des alliages ordonnés; mais la contribution des défauts Au est très faible.

Plusieurs grandeurs caractérisant la création des défauts ponctuels ont été tirées de nos courbes de production : les résistivités spécifiques de paires de Frenkel, environ 8.10^{-4} Ω.cm et 5.10^{-4} Ω.cm dans les alliages ordonnés et désordonnés respectivement, et le volume de recombinaison spontanée, de l'ordre de 90 volumes atomiques dans les alliages ordonnés.

Nous avons pu préciser le mécanisme de migration des défauts ponctuels lors de recuits isochrones après l'irradiation.

Les alliages ordonnés irradiés avec des électrons de différentes énergies, afin de déplacer soit un seul type d'atome (le cuivre), soit les deux (le cuivre et l'or), présentent les mêmes stades de recuit.

Pour Cu_3Au les stades à $T \leq 100$ K, semblables à ceux du Cu pur, semblent indiquer la présence d'une seule espèce migrante, probablement l'interstitiel dissocié <100> Cu-Cu. Sur la base de

considérations de taille atomique, les interstitiels Au-Au ne semblent pas se former ; les éventuels interstitiels mixtes Au-Cu, qui pourraient être produits pendant l'irradiation, se transforment probablement dès le début de la migration en une haltère Cu-Cu, donnant lieu à un défaut d'antisite.

En admettant que seul l'interstitiel Cu-Cu peut migrer, la migration dans l'alliage ordonné Cu_3Au peut avoir lieu à trois dimensions par le même mécanisme que dans le métal pur ; par contre, dans CuAu elle ne peut se faire qu'à deux dimensions, dans les plans (001) occupés par les atomes de Cu.

Dans les alliages désordonnés, la migration de l'interstitiel semble très différente de ce qu'elle est dans les métaux purs c.f.c. et les alliages ordonnés ; aucun stade net n'est décelé après irradiation à 2,4 MeV, la restauration se produisant de façon continue jusque $\sim$ 280 K. Ceci suggère un fort ralentissement de la migration de l'interstitiel comme dans le cas des alliages Ag - 30 % Zn et Cu - 1 % at. Au.

Aussi bien dans les alliages ordonnés que désordonnés, un grand stade de mise en ordre dû à la migration des lacunes d'irradiation est observé aux températures $T \geq 300$ K. Il se traduit par un abaissement de la résistivité résiduelle des échantillons au-dessous de la valeur mesurée avant l'irradiation.

La comparaison des courbes de production des alliages ordonnés et désordonnés lors des irradiations aux neutrons rapides suggère que deux processus simultanés se produisent dans les structures ordonnées : les déplacements atomiques qui sont la cause de la création de paires de Frenkel et les remplacements atomiques responsables de défauts d'antisite. Dans les structures désordonnées, seul le premier processus a lieu.

L'extrapolation des courbes de production suggère que l'on obtient à la saturation un même état quel que soit l'état

d'ordre initial des alliages ; dans nos conditions d'irradiation (température de 21 K, taux instantané de déplacements 10^{-9}.dpa.s^{-1}) cet état final serait totalement désordonné comme le propose le modèle de Liou et Wilkes.

Les résultats d'irradiation aux électrons nous ont permis une interprétation quantitative des résultats d'irradiation aux neutrons rapides. Dans le cadre d'un modèle de mise en désordre par séquences de collisions de remplacements <110>, le plus fréquemment admis pour ce type d'alliage, nous avons pu estimer un rapport N_R d'environ 38 remplacements par déplacement pour Cu_3Au et 15 à 20 pour CuAu (dans le cas des irradiations aux électrons ce rapport est de l'ordre de $N_R \sim 1$ à 2 remplacements par déplacement).

*

* *

Cette étude nous a permis de donner une première description des phénomènes ayant lieu pendant l'irradiation des alliages ordonnés et désordonnés, et d'estimer les paramètres qui caractérisent la création des défauts ponctuels. Nous avons déterminé pour la première fois dans un alliage binaire ordonné les seuils minimaux pour le déplacement de chaque type d'atome, et proposé des modèles pour la migration des défauts créés.

Cependant, un certain nombre de points méritent d'être approfondis et complétés par la suite :

- Les résultats sur les alliages désordonnés, étant très complexes et fragmentaires, nécessiteraient d'être complétés. La production à différentes énergies et faibles doses, et les études correspondantes de restauration sur Cu_3Au et CuAu désordonnés, s'imposent.

- La détermination expérimentale de la configuration d'auto-interstitiels et de son évolution en fonction de la température de recuits dans les alliages ordonnés et désordonnés, par des méthodes de diffusion de Huang, semble nécessaire.

- Le mécanisme de déplacement selon les direction <001> proposé pour les atomes d'or dans les alliages ordonnés pourrait être vérifié, par expériences d'irradiation sur des monocristaux convenablement orientés.

- Les études par simulation à l'ordinateur de la dynamique de la production de défauts, et de la configuration des interstitiels en fonction des paramètres de production dans les structures ordonnées Cu_3Au et CuAu, peuvent aider à la compréhension des processus se produisant dans ces alliages.

- De même, l'examen de l'alliage ordonné $CuAu_3$, de structure cristallographique isomorphe de Cu_3Au (bien que très difficile à ordonner à longue distance), serait très intéressant. Des modifications dans les caractéristiques de production et migration de défauts sont à attendre, à cause des concentrations d'or et de cuivre inversées par rapport à celles de Cu_3Au ; en particulier la migration libre d'un interstitiel dissocié Cu-Cu <100> (stade I_E) ne devrait plus être observée.

ANNEXES

A.1 - CORRECTION DE LONGUEUR DE PARCOURS DES ÉLECTRONS DIFFUSÉS

A cause de la diffusion multiple des électrons, le parcours moyen de ceux-ci dans un matériau est plus grand que l'épaisseur de l'échantillon. Ce fait peut être compris comme une augmentation du "flux électronique effectif" avec la profondeur dans l'échantillon, qui va se traduire par un accroissement de la probabilité de production de défauts.

Pour tenir compte de ces effets, nous avons corrigé les valeurs expérimentales $d(\Delta\rho)/d\phi$ d'après la méthode de Sherman / 1 /, qui consiste à écrire :

$$\left(\frac{d(\Delta\rho)}{d\phi}\right)_{\text{mesurée}} = (1 + Kt/\cos\theta_o)\left(\frac{d(\Delta\rho)}{d\phi}\right)_{\text{corrigée}} \qquad (A.1)$$

où t est l'épaisseur de l'échantillon,
θ_o tient compte de l'incidence non-normale du faisceau,
K est une fonction de l'énergie des électrons, définie comme $K x^2 = S - x$, S étant le parcours moyen des électrons à la profondeur x.

Pour le calcul de K nous avons utilisé l'expression de S dérivée par Rose / 2 / :

$$S = x \left\{ 1 + 2\pi\rho \frac{N_o}{A} x Z^2 \left(\frac{e^2}{m_o c^2}\right)^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{\beta^4}\right) \cdot \left[\ln \frac{183}{Z^{1/3}} + \ln \frac{103\,\beta^2}{Z\,(1 - \beta^2)^{1/2}} \right] \right\} \qquad (A.2)$$

où ρ, A, Z sont la densité, la masse atomique et le nombre atomique du matériau ; N_o le nombre d'Avogadro ; e, m_o la charge et la masse électronique ; c la vitesse de la lumière ; $\beta = \frac{v}{c}$; v la vitesse des électrons incidents.

Le calcul du facteur de correction $C_S = (1 + Kt/\cos \theta_o)$ a été effectué comme suit :

Etant donné que les pertes par absorption de l'énergie électronique sont relativement faibles dans l'épaisseur des échantillons, on peut remplacer K par sa valeur moyenne $\overline{K}$, évaluée pour l'énergie moyenne des électrons $\overline{E}$ corrigée des pertes par absorption (voir § III.2.1) dans les différents milieux parcourus et dans la moitié de l'épaisseur des échantillons.

Les valeurs de ρ, A et Z ont été calculées pour les alliages Cu_3Au et CuAu à partir de celles des métaux purs moyennées par les compositions.

Notre arrangement expérimental donne une valeur de $\cos \theta_o \cong 1$.

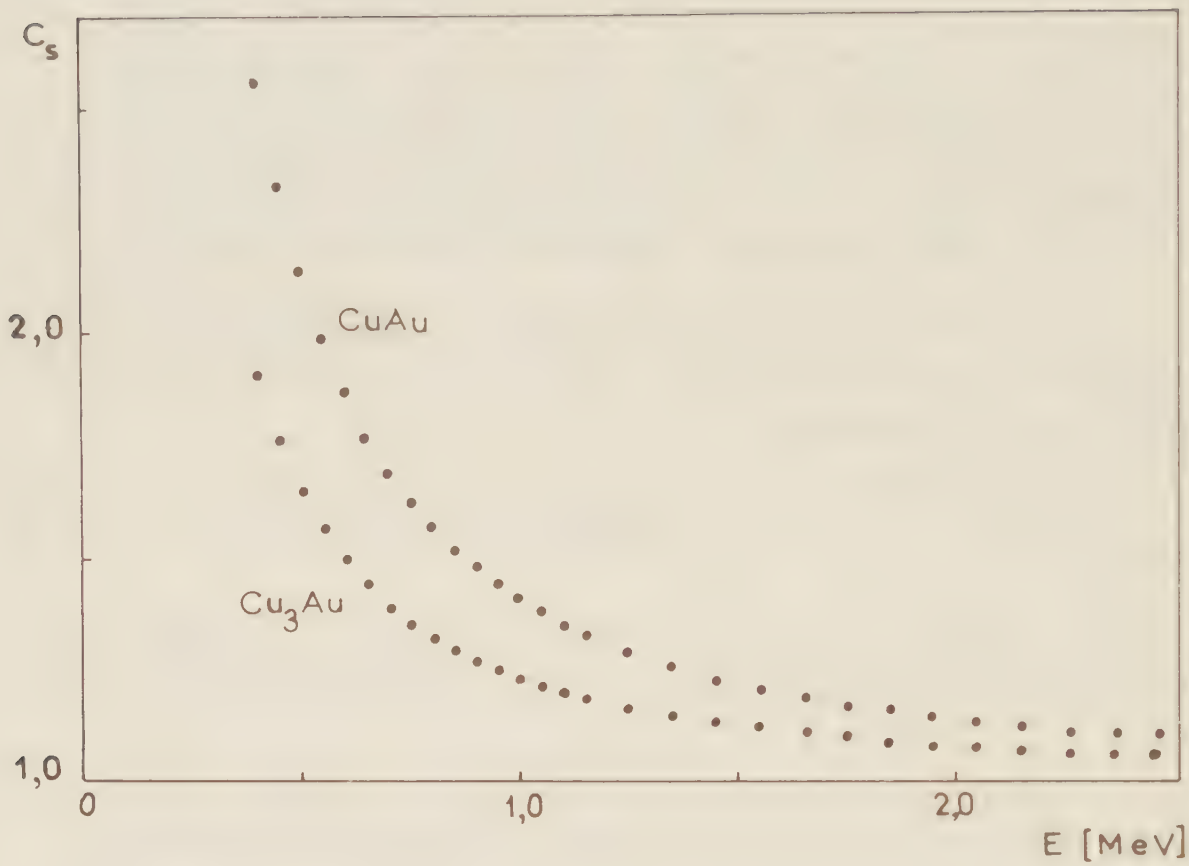
Les épaisseurs des échantillons examinés étaient de 0,045 mm et 0,055 mm pour Cu_3Au et CuAu respectivement.

La figure 50 montre les valeurs de C_s obtenus pour les deux alliages étudiés, en fonction de l'énergie des électrons incidents. On voit que la correction C_s devient très importante au-dessous de 500 KeV, ce qui introduit une incertitude dans la détermination de l'énergie de seuil $E_{d_{min}}$.

Références

/ 1 / C.H. Sherman, Parke Math. Labs Rept. n° 2, Contract n° AF 19 (628) - 2419 (1963).

/ 2 / M.E. Rose, Phys. Rev. 58, 90 (1940)



- Figure 50 -

Correction de longueur de parcours des électrons diffusés en fonction de l'énergie des électrons incidents, pour les alliages Cu_3Au (épaisseur t = 0,045 mm) et CuAu (épaisseur t = 0,055 mm).

A.2 - CALCUL DES SECTIONS EFFICACES DE DÉPLACEMENT σ_D^i (E, E_D^i) POUR LES ALLIAGES OR-CUIVRE IRRADIES AUX ELECTRONS

La section efficace de déplacement dans le cas d'un alliage binaire composé d'atomes A et B en concentrations C_A et $C_B = 1 - C_A$, est donnée par l'expression (18) du § IV.1.2, et s'écrit d'après / 1 / :

$$\sigma_d^A (E) = C_A \int_0^{T_m^A} \frac{d\sigma_A}{dT} (E, T_A)\, N_{AA} (T_A)\, dT_A + C_B \int_0^{T_m^B} \frac{d\sigma_B}{dT} (E, T_B)\, N_{BA} (T_B)\, dT_B \qquad (18)$$

Une expression semblable peut être déduite pour la section efficace de déplacement des atomes B.

Dans l'expression (18) nous avons :

T_m^i : l'énergie maximale transmise à un atome i par un électron d'énergie E ;

$\frac{d\sigma_i}{dT} (E,T_i)$: section efficace différentielle de Mott de collision entre un électron d'énergie E et un atome i auquel il transfère l'énergie T_i.

$$N_{ij}(T_i) = \delta_{ij}\, \nu_i(T_i) + n_{ij}(T_i) \qquad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases} \qquad (19)$$

$N_{ij}(T_i)$ représente le nombre total de déplacements d'atomes j créés par un primaire i d'énergie T_i ; il tient compte de la production du primaire lui-même (quand i = j) et du nombre moyen $n_{ij}(T_i)$ d'atomes de type j déplacés de leur site initial par le primaire i.

La fonction $\nu_i(T_i)$, appelée loi de déplacement, donne la probabilité pour qu'un atome i ayant reçu une énergie T_i, produise un primaire stable. Le modèle adopté dans nos calculs pour $\nu_i(T_i)$ est une loi de déplacement à une marche :

$$\nu_i(T_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } T_i < E_d^i \\ 1 & \text{si } T \geq E_d^i \end{cases} \qquad (20)$$

E_d^i étant l'énergie de seuil de déplacement des atomes i.

Les fonctions $n_{ij}(T_i)$ peuvent être calculées à partir du modèle développé par Lesueur / 2 / pour les solides polyatomiques (voir § I.4.3 et § IV.1.2). Les courbes $n_{ij}(T_i)$ obtenues pour l'alliage Cu_3Au sont présentées sur la figure 32 c. Elles démarrent à une énergie du primaire $T_i = 2\ E_d^{ij}$, laquelle doit être considérée comme un "seuil effectif" pour que le primaire i puisse produire une ou plusieurs collisions successives finissant par le déplacement d'un atome j. Les valeurs E_d^{ij} sont fonctions seulement de E_d^j (pas de E_d^i) / 2 /.

. Pour le cas $i \neq j$, E_d^{ij} est donnée par :

$$2\ E_d^{ij} = E_d^j / \lambda \qquad (21.a)$$

où $\lambda = 4\ M_i\ M_j/(M_i + M_j)^2 = 0{,}738$ pour les alliages or-cuivre.

Les courbes $n_{AuCu}(T)$ et $n_{CuAu}(T)$ démarrent alors aux valeurs $2E_d^{AuCu} = E_d^{Cu}/\lambda$ et $2E_d^{CuAu} = E_d^{Au}/\lambda$ (voir Tableau VI, § IV.1.2).

. Pour le cas i = j, E_d^{ii} peut être exprimée comme :

$$2\,E_d^{ii} = \inf\,(2\,E_d^i\ ,\ E_d^i\ /\ \lambda^2) \qquad (21.b)$$

inf (x, z, ...) signifie le minimum de l'ensemble de valeurs. Dans les alliages or-cuivre, la contribution des processus indirects (collisions i → j → i) aux courbes $n_{ii}(T)$ commence à l'énergie :

$$T = E_d/\lambda^2 = 1{,}836\ E_d < 2\ E_d$$

mais les sections efficaces de déplacement calculées sont très faibles (voir figure 32 c) et, en conséquence, nous considérerons que les courbes $n_{ii}(T)$ ont un "seuil réel" donné par $2E_d^{ii} = 2E_d^i$ correspondant aux processus directs (collisions i → i).

Pour chaque alliage considéré, soit Cu_3Au, soit CuAu, on a calculé les quatre fonctions $n_{ij}(T_i)$ d'après le formalisme de Lesueur :

$$\left[\begin{array}{ll} n_{Au\text{-}Cu}\ (T_{Au}) \neq 0 & T_{Au} \geq E_d^{Cu}\ /\ \lambda \\ n_{Cu\text{-}Au}\ (T_{Cu}) \neq 0 & T_{Cu} \geq E_d^{Au}\ /\ \lambda \\ n_{Au\text{-}Au}\ (T_{Au}) \neq 0 & T_{Au} \geq 2\ E_d^{Au} \\ n_{Cu\text{-}Cu}\ (T_{Cu}) \neq 0 & T_{Cu} \geq 2\ E_d^{Cu} \end{array}\right. \qquad (A.2.1)$$

Si l'on prend la loi de déplacement à une marche donnée par (20) et en considérant les équations (19), (21) et (A.2.1), l'expression (18) pour la section efficace de déplacement devient pour le cas A = Cu et B = Au :

$$\sigma_d^{Cu}(E) = C_{Cu} \int_{E_d^{Cu}}^{T_m^{Cu}} \frac{d\sigma_{Cu}}{dT}(E, T_{Cu})\, dT_{Cu}$$

$$+ C_{Cu} \int_{2E_d^{Cu}}^{T_m^{Cu}} \frac{d\sigma_{Cu}}{dT}(E, T_{Cu})\, n_{Cu\text{-}Cu}(T_{Cu})\, dT_{Cu} \qquad (A.2.2)$$

$$+ C_{Au} \int_{E_d^{Cu}/\lambda}^{T_m^{Au}} \frac{d\sigma_{Au}}{dT}(E, T_{Au})\, n_{Au\text{-}Cu}(T_{Au})\, dT_{Au}$$

Dans la gamme des énergies considérées ici (les valeurs maximales de T_i sont de l'ordre de quelques centaines de eV), les courbes $n_{ij}(T)$ calculées selon le modèle de Lesueur peuvent être approchées par une dépendance linéaire, comme dans le modèle de Kinchin et Pease / 3 / pour les materiaux monoatomiques (voir § I.3.1). On peut alors écrire :

$$\begin{cases} n_{ij}(T_i) = 0 & T_i < 2\,E_d^{ij} \\ n_{ij}(T_i) = \dfrac{T_i - 2\,E_d^{ij}}{2\,E_d^{ij}}\,\gamma_{ij} & T_i \geq 2\,E_d^{ij} \end{cases} \qquad (22)$$

où γ_{ij} est un paramètre qui dépend de la nature des atomes i et j et peut être calculé à partir de la pente de l'approximation linéaire des $n_{ij}(T)$. Les valeurs des E_d^{ij} et γ_{ij} utilisées dans le calcul $\sigma_d^i(E)$ sont données dans le Tableau VI du § IV.1.2.

Pour calculer σ_d^{Cu} et σ_d^{Au}, nous avons utilisé les sections efficaces de déplacements évaluées par Oen / 4 / pour les solides monoatomiques. Cet auteur a en effet déterminé les sections efficaces de production de primaires $\sigma_{di}^{p}(E, E_d^i)$ (expression (6) du § I.3.1) et totales (primaires + cascades) $\sigma_{di}^{t}(E, E_d^i)$ (expression (9) du § I.3.1) de plusieurs métaux purs dont Au et Cu, pour une gamme très large d'énergies des électrons incidents ($0,1 < E < 200$ MeV) et d'énergies de seuil de déplacements ($4 < E_d^i < 100$ eV). Pour la production des primaires, Oen utilisait une loi de déplacement $\nu(T)$ à une marche, et pour les déplacements multiples le modèle de Kinchin et Pease $n^i(T) = (T-2E_d^i)/2\ E_d^i$ pour $T > 2\ E_d^i$. L'approximation linéaire (22) des courbes $n_{ij}(T_i)$ nous permet d'exprimer simplement les termes de cascades dans les alliages en fonction de ceux calculés par Oen pour Cu et Au purs, $\left[\sigma_{di}^{t}(E, E_d^i) - \sigma_{di}^{p}(E, E_d^i)\right]$

Les sections efficaces de déplacement pour chaque type d'atome dans les alliages or-cuivre s'expriment alors comme :

$$\sigma_d^{Cu}(E, E_d^{Cu}) = C_{Cu}\ \sigma_{dCu}^{p}(E, E_d^{Cu})$$

$$+\ C_{Cu}\ \gamma_{Cu-Cu}\ \left[\sigma_{dCu}^{t}(E, E_d^{Cu}) - \sigma_{dCu}^{p}(E, E_d^{Cu})\right]$$

$$+\ C_{Au}\ \gamma_{Au-Cu}\ \left[\sigma_{dAu}^{t}(E, E_d^{Cu}/2\lambda) - \sigma_{dAu}^{p}(E, E_d^{Cu}/2\lambda)\right]$$

(A.2.3)

et

$$\sigma_d^{Au}(E, E_d^{Au}) = C_{Au}\,\sigma_{dAu}^{p}(E, E_d^{Au})$$

$$+ C_{Au}\,\gamma_{Au\text{-}Au}\left[\sigma_{dAu}^{t}(E, E_d^{Au}) - \sigma_{dAu}^{p}(E, E_d^{Au})\right]$$

$$+ C_{Cu}\,\gamma_{Cu\text{-}Au}\left[\sigma_{dCu}^{t}(E, E_d^{Au}/2\lambda) - \sigma_{dCu}^{p}(E, E_d^{Au}/2\lambda)\right]$$

A partir des expressions(A.2.3) et par interpolation des tableaux d'Oen, nous avons pu calculer chacune des trois contributions à la section efficace totale de déplacement : production des primaires, cascades de type A-A initiées par des primaires de même nature , cascades de type B-A initiées par des primaires de nature différente, pour diverses valeurs des énergies de seuil E_d^{Cu} et E_d^{Au}.

RÉFÉRENCES

/ 1 / J. Morillo, C.H. de Novion, J. Dural
Rad. Eff. 55, 67 (1981).

/ 2 / D. Lesueur
Phil. Mag. 44, 905 (1981).

/ 3 / G.H. Kinchin, R.S. Pease
Reports on Progress in Physics 18 (1955).

/ 4 / O.S. Oen
Rapport ORNL - 4897 (1973).

A.3 - ESTIMATION DES SECTIONS EFFICACES DE DÉPLACEMENT DANS LE CAS DES IRRADIATIONS AUX NEUTRONS RAPIDES

Nous avons calculé le nombre de défauts créés dans les alliages Cu_3Au et CuAu à partir de l'expression (18) des sections efficaces de déplacements pour une cible diatomique présentée au § IV.1.2, appliquée au cas des neutrons rapides.

Pour un alliage binaire, le nombre de défauts de chaque espèce A ou B, calculé par atome du cristal et pour un flux unitaire de neutrons d'énergie E_n est donné alors par :

$$\sigma_A (E_n) = C_A \int_0^{T_m^A} \frac{d\sigma_A}{dT} (E_n, T_A) N_{AA} (T_A) dT_A$$

$$+ C_B \int_0^{T_m^B} \frac{d\sigma_B}{dT} (E_n, T_B) N_{BA} (T_B) dT_B$$

où les différents facteurs ont la même signification qu'au § IV.1.2 (voir § A.2), mais en tenant compte qu'il s'agit maintenant des interactions neutron-atome.

Les neutrons rapides utilisés dans nos expériences ont une énergie moyenne de 1 MeV. Ils transfèrent au maximum une énergie de 60 KeV et 20 KeV à des atomes de cuivre et d'or respectivement. Ces énergies sont très supérieures aux énergies de seuil de déplacement. On est alors amené à utiliser dans l'évaluation de

$$N_{ij} (T_i) = \delta_{ij} \nu_i (T_i) + n_{ij} (T_i),$$

le nombre $n_{ij}(T_i)$ d'atomes j déplacés par un primaire i d'énergie T_i, donné par la solution asymptotique du modèle de Lesueur présenté au § I.4.3 , qui s'écrit :

$$n_{ij}^{\infty}(T) = C_j \chi_j \frac{T_i}{E_d^j}$$

où

C_j est la concentration d'atomes j dans l'alliage,

T_i l'énergie du primaire de type i,

E_d^j l'énergie de seuil de déplacement des atomes j dans l'alliage,

χ_j l'efficacité d'endommagement des atomes j, fonction de la loi de collision choisie et du modèle de déplacement retenu.

Le sigle ∞ indique qu'il s'agit d'un comportement asymptotique de la fonction $n_{ij}(T_i)$ pour $T_i/E_d^j >> 1$.

Pour les estimations de différentes grandeurs, nous avons fait les approximations suivantes :

- Les valeurs de χ_j sont calculées à partir du formalisme de Lesueur avec une loi de collision de type $T_i^{-p}\ T_j^{-(1+p)}$ où p = 0,5 (paramètre qui dépend de la gamme d'énergies des primaires) et un modèle de déplacement à une marche.

- On représente le spectre neutronique par des neutrons d'énergie moyenne $\bar{E}_n$ = 1 MeV.

- Les énergies moyennes des primaires sont calculées à partir du modèle de collisions élastiques de sphères dures :

$$E_i = \frac{1}{2} \frac{4 M_i M_n}{(M_i + M_n)^2} \bar{E}_n$$

où M_i et M_n sont les masses de l'atome i et du neutron

$$\bar{E}_{Cu} = 30 \text{ KeV} \qquad \bar{E}_{Au} = 10 \text{ KeV}$$

D'après le critère de Seitz et Koehler (cf. § I.3.4), ces valeurs justifient l'utilisation de la méthode de Lesueur, où l'on néglige les pertes d'énergie des ions par excitation électronique.

- Nous prenons les sections efficaces différentielles de collision d'un neutron avec un atome $d\sigma_i/dT$ égales et de l'ordre de 1 barn pour les deux types d'atomes de l'alliage.

- Le taux instantané de création de défauts du type j, J_j, et la concentration totale des atomes j déplacés à la fin de l'irradiation, G_j, sont estimés à partir des énergies de seuil déterminées au § IV.1.3 :

$$E_d^{Cu} \cong 22 \text{ eV} \qquad E_d^{Au} \cong 18 \text{ eV}.$$

Le Tableau A.3 résume nos estimations.

TABLEAU A.3

Sections efficaces et taux de déplacements estimés pour les alliages or-cuivre irradiés aux neutrons rapides à 20 K

	Cu_3Au	CuAu
χ_{Cu}	0,28	0,27
χ_{Au}	0,37	0,35
n_{iCu}	$0,21\ T_i/E_d^{Cu}$	$0,13\ T_i/E_d^{Cu}$
n_{iAu}	$0,09\ T_i/E_d^{Au}$	$0,17\ T_i/E_d^{Au}$
σ_d^{Cu}	240 barns	120 barns
σ_d^{Au}	125 barns	190 barns
J_{Cu}	7.10^{-10} dpa.s^{-1}	4.10^{-10} dpa.s^{-1}
J_{Au}	4.10^{-10} dpa.s^{-1}	6.10^{-10} dpa.s^{-1}
G_{Cu}	$2,4.10^{-4}$ dpa	$1,2.10^{-4}$ dpa
G_{Au}	$1,2.10^{-4}$ dpa	$1,9.10^{-4}$ dpa

Vu et approuvé

ORSAY, le 1er mars 1983

Les Membres du Jury

Résumé :

Nous avons étudié par mesure de résistivité électrique la production de défauts ponctuels à 20 K dans les alliages Cu_3Au et CuAu, ordonnés et désordonnés, en fonction de l'énergie des électrons incidents comprise dans la gamme de 0,4 à 2,5 MeV.

L'analyse des courbes de production est effectuée à l'aide d'un modèle de déplacement développé pour les matériaux diatomiques. Ainsi, nous avons pu séparer les énergies de seuil de déplacement pour chaque espèce atomique constituant ces alliages : $E_d^{Cu} \sim 22$ eV et $E_d^{Au} \sim 18$ eV, dans Cu_3Au et CuAu.

Nous avons pu préciser par des recuits isochrones, le mécanisme de migration des interstitiels dans les alliages ordonnés : une seule espèce migrante semble exister, probablement l'interstitiel dissocié Cu-Cu. Par contre, la migration de l'interstitiel est fortement ralentie dans le cas des alliages désordonnés.

La migration de lacunes, responsable d'une augmentation de l'état d'ordre, est observée lors des recuits à températures supérieures à 300 K, aussi bien dans les alliages ordonnés que désordonnés.

Les modifications de l'état d'ordre lors d'irradiations aux neutrons rapides à 20 K ont été examinées. Une mise en désordre est décelée dans les structures initialement ordonnées ; le nombre de défauts d'antisite crées par déplacement atomique est estimé de 38 et 18 pour les alliages Cu_3Au et CuAu respectivement.

MOTS CLES

Défauts d'irradiation
Alliages or-cuivre
Défauts ponctuels, production, migration
Energie de déplacement,
Ordre-désordre sous irradiation